

SÉRIE A, N° 1810

N° D'ORDRE :

2676

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Fernand GALLAIS

Boursier de recherches

Docteur en pharmacie

Chef de laboratoire à la Faculté de Médecine

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MERCURIODURES.

2^e THÈSE. — RECHERCHES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES COMPLEXES IMPARFAITS.

Soutenues le **Juin 1938** devant la Commission d'examen.

3 JUIN 1938

MM. G. URBAIN..... *Président.*

A. COTTON..... }
P. JOB..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

SÉRIE A, N° 1810

N° D'ORDRE :

2676

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Fernand GALLAIS

Boursier de recherches

Docteur en pharmacie

Chef de laboratoire à la Faculté de Médecine

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MERCURIODURES.

2^e THÈSE. — RECHERCHES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES COMPLEXES IMPARFAITS.

Soutenu le Juin 1938 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

A. COTTON.. ... } *Examineurs.*
P. JOB..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur. Physique du Globe.

Professeurs honoraires.	H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND.
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. G. B.).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ. ..	T Zoologie.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste	HACKSPILL.....	Chimie (P. G. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE.....	Physique (P. G. B.).
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
Eugène BLOCH....	T Physique.	Gault.....	Chimie (P. G. B.).
G. BRUHAT.....	T Physique.	CROZE.....	Recherches physiques.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DUFOUR.....	T Physique (P. G. B.).	VALIRON ..	Mathématiques générales.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	MILLOT.....	Biologie animale (P. G. B.).
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	VAVON.....	Chimie organique.
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	AUBEL.....	Chimie biologique
P. PASCAL.....	T Chimie minérale.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P. G. B.).
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. G. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. G. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MONSIEUR GEORGES URBAIN

Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne

*En témoignage de ma reconnaissance
et de mon attachement.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MERCURIODURES

Par M. FERNAND GALLAIS

Boursier de recherches,
Docteur en pharmacie,
Chef de laboratoire à la Faculté de Médecine.

INTRODUCTION

La facilité avec laquelle l'iodure rouge de mercure disparaît dans les solutions d'iodures alcalins en donnant des solutions faiblement teintées en jaune, aurait pu attirer l'attention sur les mercuriodures à une date très reculée. Ils ne semblent pas cependant avoir été signalés avant 1827, époque à laquelle de Bornsdorff ⁽¹⁾ écrivait à Gay-Lussac : « le deuto-iodure de mercure, quoique par lui-même insoluble dans l'eau, se dissout très facilement dans les iodures de métaux électropositifs et donne naissance à des combinaisons cristallisées. Ainsi par exemple, l'iodhydrargyrate de potassium est un sel qui cristallise en aiguilles d'un jaune de soufre, inaltérables dans l'air sec. L'iodhydrargyrate de sodium cristallise en prismes jaunes rhomboïdaux qui sont déliquescents à un très haut degré. Le sel de zinc est déliquescent et cristallise en petits rhomboèdres ou en prismes terminés par des rhomboèdres à trois faces. Le sel de fer ne peut être obtenu que par l'évaporation dans le vide ; il donne

(1) DE BORNSDORFF, *Ann. Chim. et Phys.*, 34 (1827), 145.

des cristaux jaune brunâtre qui se décomposent bientôt dans l'air » ⁽¹⁾.

Les mercuriiodures ne sont donc pas les complexes minéraux les plus anciennement préparés, car à cette date, les platichlorures et les ferrocyanures, par exemple, avaient déjà droit de cité. Mais ils sont certainement parmi les plus universellement connus ; ils fournissent encore aujourd'hui, dans des ouvrages très récents, le type des complexes imparfaits, et les propriétés nouvelles de leurs solutions ont fait l'objet de plusieurs applications importantes.

Il peut paraître superflu dans ces conditions de vouloir ajouter à leur connaissance. Lorsque l'on passe en revue, cependant, les travaux excessivement nombreux qui leur ont été consacrés, à différents titres, depuis un siècle, on doit admettre qu'ils n'ont pas épuisé l'intérêt de leur étude.

Les formules proposées pour les composés solides étonnent par leur nombre et leur diversité. Quant aux composés dissous, les recherches qu'ils ont suscitées sont plus rares ; elles ont presque toutes été effectuées à une époque où les principes qui dirigent aujourd'hui de tels travaux n'étaient pas encore édifiés, et elles sont loin d'être concluantes. Sans doute, est-ce pour cette raison que l'on lit encore si souvent que l'iodure mercurique *se dissout* facilement dans les solutions d'iodures alcalins, sans même que l'impropriété du terme soit corrigée par l'emploi du mot combinaison, comme il l'était dans la phrase de de Bornsdorff.

Lorsque j'ai commencé mes recherches, un point important de la chimie des mercuriiodures de potassium — qui furent toujours les plus étudiés — venait d'être fixé (Mlle Pernot) ⁽²⁾. Il était désormais certain qu'un sel du type I_2Hg, IK était le seul que l'on pût obtenir cristallisé dans l'eau. Or,

⁽¹⁾ Il faut noter que P. BOULLAY revendique (*ibid.*, 345) quelques mois plus tard, la priorité pour l'annonce de ces faits [*Ann. Chim. et Phys.*, 34 (1827), 337].

⁽²⁾ Mlle M. PERNOT, *Thèse doctorat ès sciences*, Paris (1931).

c'est une combinaison du type $I_2Hg, 2IK$, dont on admettait généralement l'existence en solution. Il semblait intéressant, dans ces conditions, de reprendre l'étude de cette solution. C'est par là que j'ai commencé mes recherches. Je les ai étendues ultérieurement à d'autres solutions de mercuriodures, puis aux dérivés solides, cristaux ou poudres insolubles, que j'avais été amené à préparer dans cette première partie. Ma préoccupation dominante a été de déterminer s'il ne serait pas possible de ramener ceux des composés dont l'existence pourrait être démontrée de façon certaine à un très petit nombre de types comme c'est le cas pour les complexes parfaits dont les mercuriodures se rapprochent le plus.

L'ordre dans lequel j'exposerai ces recherches est le suivant :

PREMIÈRE PARTIE

Etude des combinaisons dissoutes.

Chapitre premier. — Constitution des solutions étendues d'iodure mercurique et d'iodure de potassium : mercuritétraiodure de potassium.

Chapitre II. — 1^o Acide mercuritétraiodhydrique ; 2^o sels d'ammonium, de cæsium, de sodium et de baryum ; 3^o sels de zinc et de cadmium.

Chapitre III. — Stabilité et domaine d'existence de l'ion mercuritétraiodhydrique ; constitution des solutions chaudes ou concentrées de mercuriodures de potassium.

DEUXIÈME PARTIE

Etude des combinaisons solides.

Chapitre premier. — Combinaisons cristallisées : mercuriaquotriiodures de potassium et d'ammonium.

Chapitre II. — Combinaisons insolubles : mercuritétraiodures d'argent, de cuivre-I et de cupritétrammine, et de thallium-I.

TROISIÈME PARTIE

Propriétés magnétiques des mercuriiodures.

*
* *

Avant de commencer cet exposé, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. le professeur G. Urbain, membre de l'Institut. S'il ne m'a pas proposé le sujet de ce travail, du moins est-ce son enseignement qui me l'a inspiré. L'accueil qu'il a ménagé à mes premiers résultats, l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner depuis lors, ont été pour moi le plus précieux des encouragements.

Je tiens également à remercier M. le professeur A. Cotton, membre de l'Institut, qui a bien voulu suivre mes recherches à plusieurs reprises, et qui m'a permis de travailler au laboratoire du grand électro-aimant de l'Académie des Sciences, à Bellevue, Mme le professeur Ramart-Lucas, grâce à qui j'ai pu réaliser plusieurs expériences, et M. le professeur P. Job, qui m'a bien souvent fait profiter de ses conseils.

Ma reconnaissance va à tous ceux qui m'ont aidé, à des titres divers ; travailleur isolé, j'ai dû mettre à contribution tant de bonnes volontés, que je ne puis matériellement les citer toutes.

Je prie cependant M. le professeur René Lucas de trouver ici l'expression de mon affectueux dévouement. Non content de mettre à ma disposition les ressources de son laboratoire, il m'a lui-même initié à de nombreuses techniques. Et je ne dois pas moins à sa bienveillante critique. Il sait le prix que j'attache à son amitié.

Je suis heureux de remercier, enfin, le Comité de la Caisse nationale de la Recherche scientifique, qui m'a nommé boursier de recherches, et m'a ainsi permis de mener à bonne fin ce travail.

AVANT-PROPOS

Techniques analytiques. — Le dosage du mercure à l'état de sulfure en présence d'iode ne donne pas de bons résultats; que l'on emploie la précipitation directe par l'hydrogène sulfuré, ou la méthode de Volhard, on obtient des chiffres trop forts traduisant l'adsorption de molécules salines par le sulfure mercurique (Wegelius et Kilpi ⁽¹⁾, Fenimore et Wagner ⁽²⁾).

Le dosage électrolytique par contre, convient très bien; je l'ai utilisé en particulier, pour l'analyse des mercuriiodures dissous, ou des sels alcalins cristallisés; j'employais des électrodes en platine, la cathode étant constituée par une capsule de ce métal, et le milieu dans lequel s'effectuait l'électrolyse était la solution ammoniacale préconisée par M. François ⁽³⁾ :

Nitrate d'ammonium pur	20 g.
Ammoniaque à 22°.	100 cm ³

Le dépôt de mercure est assez adhérent; il est lavé à l'eau et à l'alcool et pesé après 12 heures de séjour dans un exsiccateur renfermant un cristalliseur rempli de mercure.

Cette méthode offre l'avantage de permettre le dosage de l'iode qui passe à l'état d'iodure d'ammonium dans l'électrolyte et que l'on pèse à l'état d'iodure d'argent.

Pour le dosage des cations associés aux anions iodomercuriques, d'autre part, j'ai généralement mis à profit la facilité

⁽¹⁾ H. WEGELIUS et S. KILPI, *Z. anorg. Chem.*, **61** (1909), 413.

⁽²⁾ E. P. FENIMORE et E. C. WAGNER, *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 2453.

⁽³⁾ M. FRANÇOIS, *J. Pharm. Chim.* [5], **30** (1894), 249.

avec laquelle l'iodure mercurique peut être séparé par volatilisation sous l'influence d'un chauffage modéré en creuset ouvert. Le second iodure constituant la molécule complexe reste dans le creuset où il est diversement traité. Dans le cas du potassium on peut peser successivement l'iodure lui-même et le sulfate résultant de sa transformation par les procédés classiques. Dans le cas de l'argent l'iodure d'argent est amené à l'état de chlorure par action d'un courant de chlore à chaud, et le chlorure d'argent est pesé après début de fusion. Dans le cas du cuivre, l'iodure cuivreux est traité par l'acide nitrique dilué, au bain-marie ; après dissolution complète, on évapore à sec, on calcine et on pèse l'oxyde cuivrique. Pour l'analyse du mercuriiodure de thallium, le thallium a été séparé du mercure par l'action de l'acide azotique dilué sur le mélange des sulfures des deux métaux et dosé à l'état d'iodure thalleux.

L'ammoniaque a été dosée volumétriquement par la micro-méthode de Pregl ⁽¹⁾ après transformation en sulfate d'ammoniaque par l'action de l'acide sulfurique bouillant.

L'eau de cristallisation a été dosée parfois directement par entraînement par la vapeur de solvants volatils : benzène, toluène, xylène, selon la méthode étudiée par Cerchez et Panaitescu ⁽²⁾. J'ai utilisé un tube d'une capacité de 2 cm³ gradué en 1/20 de centimètre cube. Mais le plus souvent, ce composant a été dosé indirectement par perte de poids dans le vide au-dessus d'anhydride phosphorique. La déshydratation à l'étuve doit être formellement rejetée pour des composés tels que les mercuriiodures, qui, je l'ai constaté à plusieurs reprises, perdent du biiodure de mercure par volatilisation, déjà à la température de 100°.

Ce sel est en effet volatil dans ces conditions :

(¹) F. PREGL, *La microanalyse organique quantitative* (traduction G. Welter). Paris (1923).

(²) V. CERCHEZ et G. PANAITESCU, *Bull. Soc. Chim.* [4], 53 (1933), 243.

Prise d'essai. — 2 g. 6029; perte de poids en 3 heures : 0 g. 0370, soit : 1,4 o/o ; en 24 heures : 0 g. 2016, soit : 7,7 o/o.

Pour ce motif j'ai été amené à réaliser un appareil pour la déshydratation rapide dans le vide, à froid, non plus au-dessus de P_2O_5 , mais dans une enceinte de faible volume, comportant un piège à air liquide.

Comme l'indique le schéma, l'appareil se compose d'un cristalliseur de grande surface, relié par un tube court et de large section, à un petit matras immergé dans l'air liquide. Un ajustage (R) permet de faire le vide dans l'ensemble. Le cristalliseur s'adapte à l'enceinte par un rôdage très soigné A ; un bouchon rodé B permet de le fermer hermétiquement lorsque l'opération est interrompue. J'avais songé à placer un charbon adsorbant dans le matras ; mais j'ai constaté

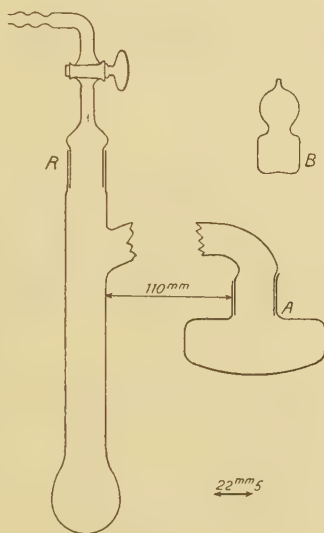


Fig. 1.

qu'en l'absence de tout réactif, l'eau de cristallisation s'éliminait déjà aussi rapidement qu'à l'étuve à 100°-105°. Ainsi un hyposulfite de soude recristallisé m'a donné :

a) *Prise d'essai* : 1 g. 4805; perte de poids à l'étuve à 100°-105°; après 16 heures : 0 g. 4392, soit 29,66 o/o ; après 64 heures : 0 g. 5282, soit 35,67 o/o ; après 112 heures : 0 g. 5367, soit 36,25 o/o.

b) *Prise d'essai* : 1 g. 6195 ; perte de poids dans le vide ; après 17 heures : 0 g. 3989, soit 24,63 o/o ; après 50 heures : 0 g. 5836, soit 36,04 o/o ; théorie pour $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$: 36,29 o/o.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES COMBINAISONS DISSOUTES

CHAPITRE PREMIER

CONSTITUTION DES SOLUTIONS ÉTENDUES D'IODURE MERCURIQUE ET D'IODURE DE POTASSIUM : MERCURITÉTRAIODURE DE POTASSIUM

Les combinaisons de l'iodure mercurique avec l'iodure de potassium sont certainement celles qui ont nécessité le plus de recherches. Ce sont les seules qui aient été étudiées à l'état dissous.

Déjà Boullay (*loc. cit.*) faisait à ce sujet des hypothèses ; ayant réussi à dissoudre à l'ébullition 3 molécules de I_2Hg dans la solution de 2 molécules de IK dans un peu d'eau, il en conclut que cette solution renfermait la combinaison $3I_2Hg, 2IK$. De ce que l'eau enlève environ la moitié de leur iodure mercurique aux cristaux I_2Hg, IK , il déduisait d'autre part qu'elle renferme alors la combinaison $I_2Hg, 2IK$. Cinq ans plus tard, Marozeau (27) en faisant réagir l'une avec l'autre des solutions titrées de bichlorure de mercure et d'iodure de potassium constate : 1° « que l'on n'obtient pas de précipité en mélangeant 4 atomes d'iodure de potassium avec 1 atome de bichlorure de mercure, et que les produits de la réaction sont 2 atomes de ClK et un sel formé de 1 atome de I_2Hg et de 2 atomes de IK ; 2° que l'addition d'un nouvel atome de Cl^2Hg précipite l'iodure complètement ». Et il pro-

pose l'emploi de ces réactions pour l'essai quantitatif de de l'iodure de potassium.

Les préoccupations de ces deux auteurs ont été partagées par plusieurs des chercheurs qui se sont intéressés, après eux, au même sujet. Les uns plus soucieux d'applications analytiques (dosage volumétrique des iodures solubles ou des sels de mercure-II) (Personne (32), Portes et Ruysen (33), Auerbach et Plüddemann (2), Denigès (14), Kolthoff (23), etc.), les autres, plus désireux d'arriver à la connaissance des combinaisons dissoutes par celle de la solubilité de l'iodure mercurique dans les solutions d'iodure de potassium (Souville (39), Labouré (25), Jörgensen (20), François (17), Abegg, Immerwahr et Jander (1), Herz et Paul (19), etc.).

Tandis que les premiers notaient les particularités par lesquelles la réaction de Marozeau se révèle comme une réaction d'équilibre, les seconds aboutissaient à des conclusions variables, et se représentaient la solution des deux iodures comme renfermant tantôt I_2Hg dissous dans I_2Hg , IK ou même dans IK (sans combinaison), tantôt les sels doubles $2I_2Hg$, $3IK$ ou I_2Hg , $2IK$.

Cependant Thomsen (41) puis Berthelot (4), mesuraient la quantité de chaleur dont le dégagement accompagne la dissolution de I_2Hg dans $2IK$, et la trouvaient respectivement égale à 3,45 et 2,8 Calories. Raoult (34) en 1884, constatait que l'abaissement du point de congélation de l'eau dû au couple ($2IK + I_2Hg$) est inférieur à la somme de ceux que produiraient séparément les deux sels simples; puis, Behrend (3), en 1893, notait qu'une faible concentration des ions $[Hg]^{++}$ dans la solution aqueuse de I_2Hg et IK devait correspondre à la forte différence de potentiel qui s'établit entre celle-ci et une électrode de mercure.

Mais, ce n'est qu'en 1903 qu'apparaissent des recherches méthodiques faisant appel à de semblables mesures physiques pour déterminer la nature des sels doubles ou complexes formés en solution aqueuse. Etudiant successivement

la f. c. m. de chaînes $\text{Hg}(\underbrace{\text{I}_2\text{Hg} + \text{IK}}_a, \underbrace{\text{I}_2\text{Hg} + \text{IK}}_b)\text{Hg}$; l'influence de l'addition d'iodure mercurique sur le point de congélation des solutions de IK; le partage de l'iodure mercurique entre le benzène et les solutions aqueuses de IK, Sherrill (38) conclut à la formation du corps $\text{I}_2\text{Hg}, 2\text{IK}$ en solution étendue. Puis revenant sur les expériences de Bredig et Walton (7), qui apprécient l'action de I_2Hg sur les ions iode de IK par les changements qu'il apporte à la vitesse de la décomposition catalytique de l'eau oxygénée par ces ions (4), il admet la présence du corps $2\text{I}_2\text{Hg}, 3\text{IK}$ en solution concentrée.

Ce sont également ces formules qu'indique Dawson (13) à la suite d'expériences de partage où les solvants mis en concurrence avec la solution aqueuse sont le sulfure et le tétrachlorure de carbone.

Par contre l'étude spectrographique des solutions de mercuriiodures conduit Crymble (11) et P. Job (22) à des conclusions différentes. Pour le premier, il n'y a pas de preuve spectroscopique de l'existence d'un composé plus riche que $\text{I}_2\text{Hg}, \text{IK}$, tel que $\text{I}_2\text{Hg}, 2\text{IK}$, ni dans l'alcool ni dans l'eau, tandis que pour le second, ce dernier composé se forme par une réaction d'équilibre et se forme exclusivement. C'est également l'opinion de Toshi Inoue (43). Enfin, Mlle Pernot (*loc. cit.*) d'après des mesures de solubilité et Pélabon (31), reprenant après Berthemot (6) l'étude de l'action de la potasse sur l'iodure mercurique arrivent à la même formule que P. Job.

∴

En résumé, on voit qu'au moins 4 composés ont été signalés comme constituants possibles des solutions de mercuriiodures de potassium. En énonçant les 2 iodures

(4) En supposant que cette vitesse est proportionnelle à la concentration des ions iode.

dans l'ordre I_2Hg , IK , les formules de ces composés sont des types 3-2 ; 1-1 ; 2-3 ; 1-2. La formule I_2Hg , $2IK$ paraît la plus probable ; mais il faut reconnaître que, le travail de P. Job mis à part, les arguments fournis en faveur de son existence, ne paraissent pas décisifs.

..

Cette incertitude n'a pas nui cependant à l'emploi de ces solutions dont plusieurs propriétés se sont montrées susceptibles d'applications précieuses.

Signalé dès 1830 par Winckler (45) pour la recherche des alcaloïdes qu'il précipite en milieu acide, ce réactif est utilisé pour le dosage de ces substances depuis les travaux de Mayer (28) et de Valser (44) ; il l'est également pour la précipitation des protides depuis qu'il a été préconisé dans ce but par Tanret (40) en 1872. En milieu alcalin, sous le nom de réactif de Nessler (30) (1856), il est universellement employé pour la recherche colorimétrique de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux ; sous cette forme, c'est également un agent d'oxydation vis-à-vis de différentes substances organiques (Romijn (36)), aldéhydes et sucres aldéhydiques, alcools primaires et secondaires (Rosenthaler (37), Ditz (15), etc., etc.) et un réactif absorbant des carbures acétyléniques (Berthelot (5), Lebeau et Damiens (26)).

D'autre part, sous le nom de liqueur de Thoulet, la solution aqueuse saturée d'iodures de mercure et de potassium, est utilisée depuis 1877 par les minéralogistes pour sa densité élevée : 3,19 à 23° (Church (9), Thoulet (42), Duboin (16), etc., etc.) Elle est fortement réfringente et très visqueuse (Clerici (10)).

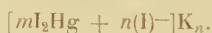
*
* *

Existence de sels complexes en solution.

Il est évident que le ou les constituants des solutions d'iodure de mercure et d'iodure de potassium sont des sels complexes et non des sels doubles.

L'apparition, pour ces solutions, de propriétés chimiques qui n'appartiennent pas aux deux sels isolés, la modification de certaines propriétés physiques (spectres d'absorption) suffiraient à le prouver.

Mais la dissimulation du mercure — et de l'iode sous certaines conditions — vis-à-vis de la plupart de leurs réactifs chimiques, la persistance des caractères analytiques du potassium, y ajoutent une indication qualitative qui se trouve précisée par l'électrolyse. Dans cette opération, en effet, du potassium est libéré à la cathode, tandis qu'apparaissent à l'anode du biiodure de mercure et de l'iode métalloïdique. La formule des complexes ne peut donc être que :



La stabilité des anions complexes est suffisante pour que le mercure échappe complètement à l'action de la soude, de l'ammoniaque, du chromate de potassium, du chlorure stanneux, et ne se manifeste qu'après un certain temps sous l'action de l'hydrogène sulfuré. J'aurais souhaité caractériser ces anions de façon plus précise, par la mesure de la tension de polarisation du mercure dans ces composés; mais le mercure n'est pas inactif vis-à-vis des mercuriiodures; il les réduit avec formation d'iodure mercurique (voir p. 17).

J'ai cependant déterminé l'ordre de grandeur de cette quantité en étudiant l'action des métaux sur ces complexes, en solution M/10; le cadmium est le premier métal qui réagisse avec les sels purs; encore cette réaction est-elle lente (le cuivre se recouvre cependant, après 30 minutes, d'une légère couche d'iodure mercurieux, qui l'isole alors définitivement). Mais en solution aqueuse, où une fraction des

complexes est dissociée, l'étain devient capable de déplacer le mercure au bout d'une dizaine de minutes, alors même qu'on opère en présence d'un excès considérable d'iodure alcalin : $(I_2Hg\ M/10 + (2IK)\ 4M/10)(1)$.

Les réactifs qui précipitent avec l'ion iode précipitent aussi avec les anions complexes, mais la couleur et les propriétés des précipités sont bien différents. Par contre, l'addition de sulfate de cupritétramine aux mercuriodures, provoque un précipité que ne donnent pas les iodures.

Enfin, sur une solution de mercuriodure pur, l'action de l'acide nitreux est fortement retardée.

..

Constitution des complexes dissous.

Je me suis proposé de suivre la formation des mercuriodures de potassium, pouvant exister en solution, par des mesures de conductibilité électrique (18). S'il se forme des anions complexes, en effet, il est légitime de penser que la diminution du nombre des ions libres se traduira, en première approximation, par une diminution de cette grandeur. Cette prévision a d'ailleurs reçu déjà un début de vérification expérimentale par les mesures de Rieger (35). Lorsque j'ai voulu, cependant, employer cette propriété pour l'application de la méthode des variations continues (2) j'ai obtenu des résultats peu utilisables. Je me suis alors contenté de suivre la variation de conductibilité d'une solution étendue d'iodure de potassium au cours de sa réaction avec une solution de bichlorure de mercure. La courbe I, figure 2, représente ainsi, à une constante près, la conductibilité d'une molécule

(1) Ceci s'accorde avec les mesures de Behrend (*loc cit.*) qui conduisaient pour la tension de polarisation de Hg, dans les mêmes conditions, à un ordre de grandeur de — 0,25 volts.

(2) Au sens défini par P. Job (21) (22).

de IK en solution 0,01 moléculaire dans l'eau bidistillée, en fonction des quantités de bichlorure de mercure 0,1 moléculaire qui lui ont été ajoutées (température 19°) ⁽¹⁾.

Celle-ci commence effectivement par décroître jusqu'à un minimum α , atteint sensiblement pour l'addition de 0 mol. 22 de sublimé, et tous les auteurs qui ont utilisé comme indicateur de fin de réaction l'apparition d'un trouble persistant de biiodure de mercure ont constaté également

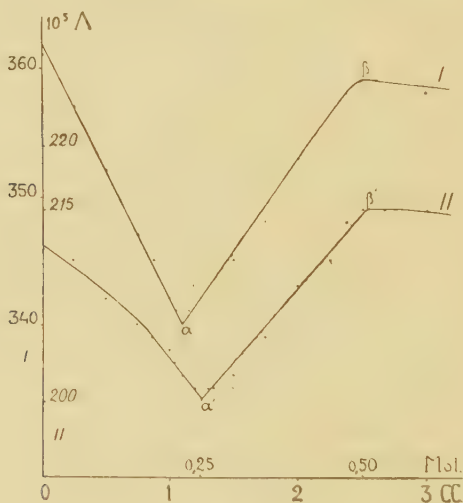


Fig. 2.

qu'il se produit pour l'addition à une molécule de IK, d'un peu moins d'un quart de molécule de Cl_2Hg .

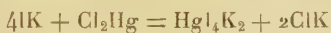
MM. Mondain-Monval et Paris (29) ont d'ailleurs confirmé ultérieurement ce résultat par l'étude thermométrique de la

(1) Le vase dans lequel s'effectuait le titrage n'étant pas plongé dans un thermostat, j'ai trouvé nécessaire de noter la température de l'électrolyte entre chaque affusion de réactif, et de corriger par le calcul, les petits écarts ainsi observés autour d'une température moyenne; j'ai admis pour le coefficient $\frac{d\Lambda}{dt}$ la valeur 0,02.

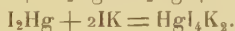
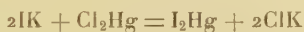
réaction. Leur expérience montre qu'il reste valable en solution beaucoup plus concentrée (Cl_2Hg N/3).

J'ai été frappé cependant par une observation de Carles (8), selon qui l'alcool de degré au moins égal à 17,5 « ... a la propriété de dissoudre une très faible partie de I_2Hg et de retarder, par conséquent, son apparition qui est trop hâtive en solution aqueuse », et j'ai répété mon expérience en utilisant cette fois des solutions dans l'alcool à 20°. La courbe II, figure 2, traduit les résultats obtenus dans ces conditions. Son minimum α' se trouve reculé jusqu'à l'addition de 0 mol. 25, exactement, de sublimé.

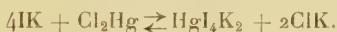
Parmi les hypothèses que cette expérience autoriserait, la plus probable s'exprime certainement par l'équation (1) :



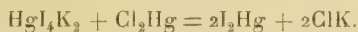
ou mieux par les deux équations successives :



La courbe I correspondrait alors à la même réaction limitée, dans l'eau, par un équilibre (1)' :



Au delà des points α , α' la conductibilité augmente, aussi bien dans l'alcool à 20° que dans l'eau, jusqu'aux points β , β' qui correspondent exactement à une nouvelle addition de 0 mol. 25 de sublimé, et qui paraissent bien traduire la fin de la réaction de décomposition du complexe (2) :

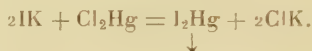


↓

Après cela, un excès de sublimé — dont la conductibilité est excessivement faible — n'a plus d'effet appréciable.

Il semble ainsi que le mercuritétraiodure de potassium $[\text{HgI}_4]\text{K}_2$ se forme seul et se détruit directement sans qu'un autre complexe apparaisse à aucun moment.

On ne peut malheureusement vérifier cette hypothèse en suivant les mêmes réactions par des mesures potentiométriques de la concentration en ions Hg^{2+} . Les courbes — qui ont d'ailleurs été données (Kolthoff et Verzyl (24)) — ne traduisent que la fin de la précipitation du mercure au point β selon l'équation (3) qui résume les équations (1) et (2).



Je me suis alors adressé à la mesure de la conductibilité moléculaire du complexe dissous. Pour la combinaison $\text{I}_2\text{Hg} + 2\text{IK}$, préparée par dissolution de ses constituants dans l'alcool à 20°, j'ai obtenu des valeurs de μ dont l'ordre de grandeur convient bien pour un sel se dissociant en 3 ions :

μ_{1000} à 22°			
ClK	85,5		
$[\text{SO}_4]\text{K}_2$. . .	167	$[\text{HgI}_4]\text{K}_2$.	163 (1)
$[\text{PO}_4]\text{K}_3$. . .	195		

(Conductibilité spécifique du solvant : $5 \cdot 10^{-6}$ environ).

∴

J'ai enfin cherché à déceler le ou les anions complexes existant en solution par l'action d'un réactif précipitant : le nitrate d'argent. La courbe de la figure 3 représente la conductibilité de la combinaison $\text{I}_2\text{Hg} + 2\text{IK}$, en solution 0,01 M dans l'alcool à 20°, en fonction des quantités d'azotate d'argent qui lui ont été ajoutées. Elle n'offre qu'un seul point angulaire, terminant un tracé très régulier, et qui correspond à l'addition de deux molécules de nitrate d'argent.

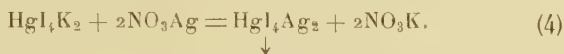
En ce point, la solution qui a présenté constamment jusqu'alors les réactions de l'anion complexe, ne retient plus que du nitrate de potassium ; j'ai recueilli le corps de fond

(1) Une erreur matérielle a fait imprimer ce chiffre aux *C. R. Ac. Sc.* pour la valeur μ_{∞} .

qui renferme la totalité du mercure, de l'iode et de l'argent. Son analyse m'a donné (Cf. p. 59) :

Argent o/o : trouvé : 23,32 ; théorie pour HgI_4Ag_2 : 23,39.

Il est peu douteux dans ces conditions que la précipitation fournisse un sel d'argent unique qui a, comme le sel de potassium dissous, la formule d'un mercuritétraiodure :



↓

J'aurais voulu, cependant, suivre cette précipitation égale-

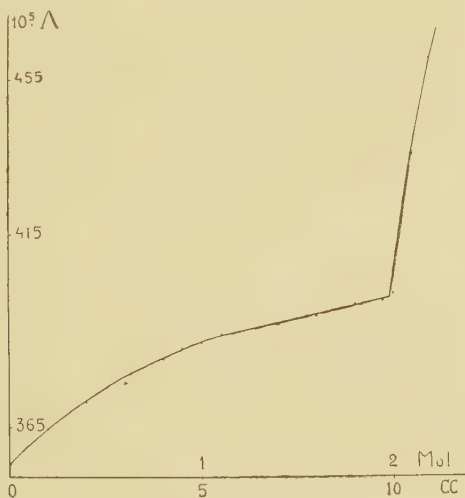
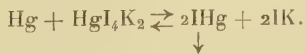


Fig. 3.

ment par des mesures de f. e. m. ; mais j'en ai été empêché par les réactions secondaires que provoque l'introduction d'électrodes métalliques dans le milieu. J'ai déjà indiqué que le mercure réduit les mercuriiodures à l'état d'iodure mercurieux :



↓

Cette réaction, signalée depuis longtemps (Behrend) (*loc.*

cit.) dans l'eau où elle est entravée par l'iodure alcalin qui y accompagne nécessairement l'anion iodomercurique, se développe bien davantage dans l'alcool à 20° où cet anion se trouve isolé.

Quant à l'électrode d'argent, j'ai constaté qu'elle réagissait sur l'iodomercurate d'argent, selon l'équation :



ce qui en prohibe également l'emploi.

Ainsi, dans les solutions étendues et à la température ambiante, il est certain que le mercuritétraiodure de potassium, dont l'existence a été si discutée, et qui ne peut être obtenu cristallisé ⁽¹⁾ est, tout au moins, de beaucoup le plus abondant.

Depuis que je suis arrivé à cette conclusion, sa présence au sein de l'eau a d'ailleurs été matérialisée de façon frappante. Etendant aux ions complexes lourds en solution la méthode établie par Debye pour l'étude de la structure de molécules gazeuses par la diffusion des rayons X, Danilov, Finkelstein et Sirotenko (12) ont réuni des spectres de solution (M/10 et M/20) de HgI_4K_2 dont l'interprétation conduit à représenter l'ion $[\text{HgI}_4]^{--}$ par un modèle tétraédrique très ramassé avec une distance interatomique $\rho_{\text{Hg}-\text{I}} = 2,2 - 2,3 \text{ \AA}$.

⁽¹⁾ Mlle PERNOT (*loc. cit.*). Ce sel cristalliserait cependant des solutions acétoniques, dans une zone assez étroite de température.

Je me suis assuré personnellement que la solution aqueuse saturée et traitée par un courant de IH , laisse cristalliser, non un complexe, mais de l'iodure de potassium.

CHAPITRE PREMIER

BIBLIOGRAPHIE

1. R. ABEGG, C. IMMERWAHR, F. JANDER. — *Z. Elektrochemie*, **8** (1902), 688.
2. F. AUERBACH et W. PLÜDDERMANN. — *Arbb. Kais. Gesundb. Aml.*, **30** (1909), 178.
3. R. BEHREND. — *Z. physik. Chem.*, **44** (1893), 466.
4. M. BERTHELOT. — *Ann. Chim. et Phys.* [5], **29** (1883), 201.
5. M. BERTHELOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **62** (1866) 979.
6. BERTHEMOT. — *J. Pharm. Chim.* [2], **14** (1828), 185.
7. G. BREDIG et J. H. WALTON. — *Z. Elektrochemie*, **9** (1903), 114; J. H. WALTON. *Z. physik. Chem.* [A], **47** (1904), 185.
8. H. CARLES. — *J. Pharm. Chim.* [2], **6** (1882), 226; *id.*, **11** (1885), 504.
9. A. H. CHURCH. — *Min. Mag.*, **1** (1887), 239.
10. E. CLERICI. — *Atti Accad. Lincei*, **20**, (1), (1911), 45.
11. C. R. CRYMBLE. — *J. Chem. Soc. London*, **105** (1914), 658.
12. V. I. DANILOV, V. S. FINKELSTEIN et D. I. SIROTENKO. — *J. Chim. Phys. Russe*, **4** (1933), 442.
13. H. M. DAWSON. — *J. Chem. Soc. London*, **95** (1909), 870.
14. DENIGÈS. — *Précis de chimie analytique*. Maloine, Paris (1913).
15. H. DITZ. — *J. Prakt. Chem.* [2], **78** (1908), 343.
16. A. G. DUBOIN. — *Ann. Chim. et Phys.* [8], **16** (1909), 258.
17. M. FRANÇOIS. — *Thèse doct. Sc.*, Paris (1901).
18. F. GALLAIS. — *C. R. Ac. Sc.*, **195** (1932), 875.
19. W. HERZ et W. PAUL. — *Z. anorg. Chem.*, **82** (1913), 431.
20. S. M. JÖRGENSEN in *Gmelin - Kraut. Handb. anorg. Chem.*, 6^e édit., **3**, 854.
21. P. JOB. — *C. R. Ac. Sc.*, **180** (1925), 928.
22. P. JOB. — *Ann. de Chim.* [10], **9** (1928), 113.
23. I. M. KOLTHOFF. — *Pharm. Weekb.*, **57** (1920), 836.
24. I. M. KOLTHOFF et E. J. VERZYL. — *Rev. Trav. Chim. Pays Bas*, **42** (1923), 1055.

25. F. LABOURÉ. — *J. Pharm. Chim.* [3], **4** (1843), 325.
 26. P. LEBEAU et A. DAMIENS. — *Ann. de Chim.* [9], **8** (1917), 221.
 27. MAROZEAU. — *J. Pharm. Chim.* [2], **18** (1832), 302.
 28. F. MAYER. — *Amer. J. Pharm.*, **35** (1863), 20.
 29. P. MONDAIN-MONVAL et R. PARIS. — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 1154.
 30. J. NESSLER. — *C. Z.* [2], **1** (1856), 529.
 31. H. PÉLABON. — *C. R. Ac. Sc.*, **178** (1924), 1718.
 32. J. PERSONNE. — *C. R. Ac. Sc.*, **56** (1863), 951.
 33. PORTES et RUYSSSEN. — *C. R. Ac. Sc.*, **82** (1876), 1504.
 34. F. M. RAOULT. — *C. R. Ac. Sc.*, **99** (1884), 914.
 35. E. RIEGER. — *Z. Elektrochemie*, **7** (1901), 871.
 36. G. ROMIJN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **39** (1906), 4133.
 37. L. ROSENTHALER. — *Pharm. Centr.*, **47** (1906), 581 et *Arch. d. Pharm.*, **244** (1906), 373.
 38. M. S. SHERRILL. — *Z. physik. Chem.* [A], **43** (1903), 705 ; *ibid.*, **47** (1904), 103.
 39. A. SOUVILLE. — *J. Pharm. Chim.* [2], **26** (1840), 474.
 40. C. J. TANRET. — *De l'albumine*. Paris (1872) ; *C. R. Ac. Sc.*, **92** (1881), 1163 et *J. Pharm. Chim.* [5], **28** (1893), 433.
 41. J. THOMSEN. — *J. prakt. Chem.* [2], **41** (1875), 280.
 42. J. THOULET. — *Bull. Soc. Minéral.*, **2** (1879), 189.
 43. TOSHI INOUE. — *J. Chem. Soc. Japan.*, **48** (1927), 559.
 44. A. VALSER. — *Thèse doct. pharm.*, Paris (1862).
 45. F. L. WINCKLER. — *Büchner's Rep.*, **35** (1830), 57.
-

CHAPITRE II

I. — ACIDE MERCURITÉTRAIODHYDRIQUE

Boullay lui-même a indiqué la possibilité de dissoudre du biiodure de mercure dans les solutions aqueuses de IH et en a conclu à l'existence de combinaisons de ces deux molécules. D'après les solubilités qu'il avait observées, les solutions chaudes et concentrées renfermeraient le composé I_2Hg , IH et les solutions froides et étendues le composé I_2Hg , 2IH .

Il s'agit d'autre part de combinaisons complexes comme cela résultait déjà des remarques de Kékulé (9) à propos de l'action de l'hydrogène sulfuré sur ces solutions; concentrées, elles ne fournissent, en effet, aucun précipité, et du sulfoiodure ou du sulfure de mercure n'apparaissent qu'en solution très étendue.

Enfin Berthelot (1) ayant trouvé que la dissolution du biiodure de mercure dans l'acide iodhydrique ou dans l'iodure de potassium produit sensiblement la même quantité de chaleur, et Crymble (*loc. cit.*) ayant fait pour ces deux solutions des observations spectroscopiques analogues, on pouvait présumer, indépendamment de toute considération d'analogie chimique, qu'elles présentaient une constitution comparable.

*
..

On ne peut guère espérer suivre la réaction du sublimé sur l'acide iodhydrique à l'aide de mesures de conductibilité, comme je l'ai fait pour l'iodure de potassium, car la présence

d'un ion aussi mobile que l'ion H^+ est de nature à affaiblir beaucoup la valeur relative de l'abaissement absolu de conductibilité dû à la formation d'un ion complexe. Je me suis assuré que la courbe obtenue présente un minimum à peine marqué ne permettant pas de fixer nettement les proportions de solutions entrant en réaction.

J'ai songé alors à mettre à profit les propriétés magnéto-optiques exceptionnellement favorables des mercuriiodures.

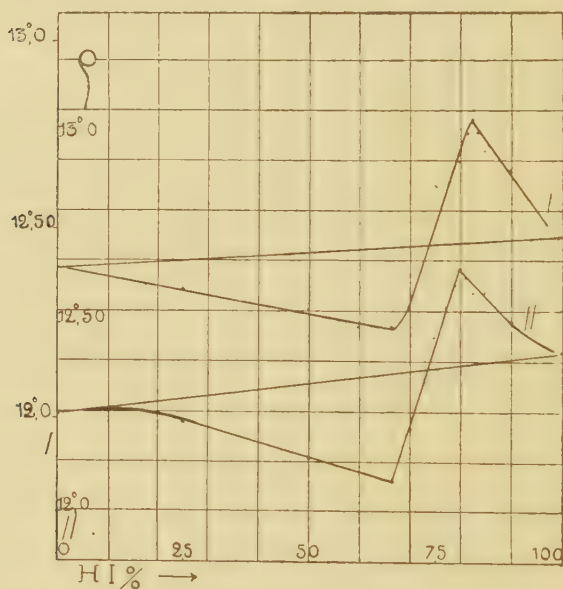


Fig. 4.

La liqueur de Thoulet, en effet, était déjà utilisée en 1886 pour la valeur élevée de son pouvoir rotatoire magnétique (Cornu et Potier) (3) et des mesures de Schönrock (15) permettaient d'attribuer cette particularité aux mercuriiodures eux-mêmes. Comme il est généralement admis que le pouvoir rotatoire magnétique des ions des électrolytes forts est

sensiblement additif (1), j'ai tenté d'utiliser la mesure de l'effet Faraday pour l'étude des mélanges $\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{IH}$ par la méthode des variations continues.

Cette application qui, à ma connaissance, n'avait encore jamais été réalisée, m'a donné des résultats satisfaisants (6).

Le dispositif expérimental était le suivant : les solutions contenues dans un tube polarimétrique en verre Pyrex de 72 mm. de longueur, obturé par des lamelles de verre mince, sans trempe, étaient placées dans l'entrefer d'un électro-aimant pourvu de pièces polaires coniques percées. La chute de potentiel magnétique le long du rayon lumineux était ainsi de $244 \cdot 10^2$ gauss $\times$ centimètre. L'ensemble étant fixé sur un banc d'optique entre un polariseur et un analyseur à pénombre, les mesures faites pour la raie verte du mercure ($\lambda = 0 \mu 5461$) étaient précisées à un centième de degré près environ.

La courbe I, figure 4, traduit les résultats obtenus dans ces conditions pour le mélange en proportions variables des solutions aqueuses dixième-moléculaires de Cl_2Hg et IH. Les quantités représentées sont : en abscisses les compositions des mélanges exprimées par le pourcentage d'acide iodhydrique ; en ordonnées, les rotations doubles observées (c'est-à-dire les différences entre deux pointés correspondant aux deux sens de passage du courant dans l'électroaimant). Cette courbe présente un maximum très net pour le mélange renfermant sensiblement 82,5 o/o de IH (2).

La courbe II a été obtenue parallèlement avec des solutions de même concentration dans l'alcool à 20 o/o ; son

(1) Cf. par exemple : R. de MALLEMANN. Polarisation rotatoire magnétique. *Rapport au Congrès international d'électricité* Paris (1932) (Première section, rapport 31) ; W. SCHÜRZ. *Magneto-optik. Handbuch der Experimental Physik*, 16, Teil 1. Leipzig, 1936.

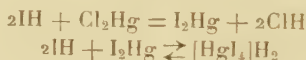
(2) La droite qui exprimerait la loi d'additivité a un coefficient angulaire si faible que la courbe des écarts (ρ observé — ρ calculé) diffère excessivement peu de la courbe expérimentale ; je ne la reproduis pas pour cette raison.

maximum correspond très exactement au mélange renfermant 80 o/o de III. Les deux courbes présentent en outre un minimum pour une teneur de 66,6 o/o en IH, c'est-à-dire pour la précipitation totale du mercure sous forme de biiodure (et par suite, pour le minimum de sels retenus en solution).

Il semble légitime, dans ces conditions, d'admettre que le complexe se forme en solution dans l'alcool à 20 o/o par action d'une molécule de Cl_2Hg sur 4 molécules de IH, tandis qu'en solution aqueuse, sa formation serait limitée par un équilibre, selon :



ou plus exactement, puisque la formation de I_2Hg est complète, selon :



∴

La valeur de la conductibilité moléculaire de ce complexe, en solution dans l'alcool à 20 o/o convient d'ailleurs bien à un acide pouvant se dissocier en trois ions puisqu'elle se rapproche de celle de l'acide sulfurique :

	μ_{1000} à 22°	
ClH	219	
$[\text{SO}_4]\text{H}_2$. . .	481	$[\text{HgI}_4]\text{H}_2$. . . 404

(Conductibilité spécifique du solvant : $1 \cdot 10^{-6}$ environ).

∴

J'ai vainement tenté de préparer un éther-sel correspondant à cet acide. Dans ce but j'ai maintenu 3 heures à 130°, à l'autoclave, en ampoules scellées, un mélange homogène de solution d'acide iodhydrique à 60 o/o saturée de biiodure de mercure avec un grand excès d'alcool absolu. Puis j'ai soumis ce mélange à la distillation fractionnée; je n'ai pu

déceler de mercure dans aucune partie du distillat. J'ai essayé alors l'action à chaud de l'iodure d'éthyle sur l'iodomercurate d'argent; ni en solution dans l'éther anhydre, ni en solution dans le toluène et après 2 heures d'ébullition, l'iodure d'éthyle n'a paru entrer en réaction avec le sel d'argent. Par distillation je n'ai obtenu aucun produit renfermant du mercure.

* *

Il reste cependant extrêmement probable que l'acide complexe prédominant de beaucoup dans les solutions d'iodure mercurique dans l'acide iodhydrique est l'acide mercuritétraiodhydrique $[\text{HgI}_4]\text{H}_2$.

A cet acide correspondent d'ailleurs le constituant des solutions de mercuriodure de potassium que j'ai mis en évidence par des méthodes différentes, un sel d'argent et plusieurs autres sels tant solubles qu'insolubles.

II. — MERCURITÉTRAIODURES D'AMMONIUM, DE CÆSIUM, DE SODIUM ET DE BARYUM

Un petit nombre d'auteurs seulement se sont intéressés à la constitution des solutions d'iodure de mercure et d'iodures d'ammonium, de sodium, de cæsium ou d'iodures alcalino-terreux.

C'est encore Boullay qui a signalé le premier l'existence de combinaisons dans les solutions de mercuriodures d'ammonium; se basant comme pour les sels de potassium sur la solubilité des deux iodures dans l'eau chaude d'une part, sur l'action de l'eau sur leur combinaison cristallisée d'autre part, il concluait à l'existence, en solution, des deux corps $3\text{I}_2\text{Hg}$, 2INH_4 et I_2Hg , INH_4 (celui-ci accompagné d'iodure d'ammonium libre). Après lui, François adoptait la

seconde formule pour les solutions concentrées, mais ne voyait dans les solutions diluées qu'une simple solution — sans combinaison — de l'iodure mercurique dans l'iodure d'ammonium.

Pour les sels de sodium, la priorité revient à de Bonsdorff. Boullay ajoute seulement cette précision que 2 molécules de INa dissoutes dans une petite quantité d'eau, peuvent dissoudre à chaud un peu plus de 3 molécules de I_2Hg , mais qu'une partie de celui-ci se sépare par refroidissement.

Il fait une remarque du même ordre sur la solubilité de I_2Hg dans les solutions d'iodures alcalino-terreux, d'iodure de baryum en particulier; cette solubilité a été déterminée également par Herz et Paul (*loc. cit.*). Enfin, les combinaisons dissoutes de cæsium paraissent n'avoir jamais été étudiées.

Les propriétés de ces différentes solutions de mercuriodures, par contre, ont retenu l'attention de Duboin (*loc. cit.*, 1909) qui s'est attaché à les obtenir saturées pour les mettre en concurrence avec la liqueur de Thoulet. A cette époque, la solution saturée de mercuriodures de baryum était d'ailleurs déjà utilisée dans ce but, sous le nom de solution de Rohrbach (13) ($d = 3,575$ à $3,588$).

Elle avait d'autre part été proposée comme réactif des alcaloïdes (Herder) (8).

..

J'ai étudié les solutions de mercuriodures d'ammonium et de sodium exactement comme celles de mercuriodures de potassium. J'ai pu me convaincre que, comme cela était prévisible, la réaction du sublimé sur l'iodure d'ammonium ou de sodium ne diffère en rien de sa réaction sur l'iodure de potassium.

Ces titrages s'expriment par des courbes de conductibilité

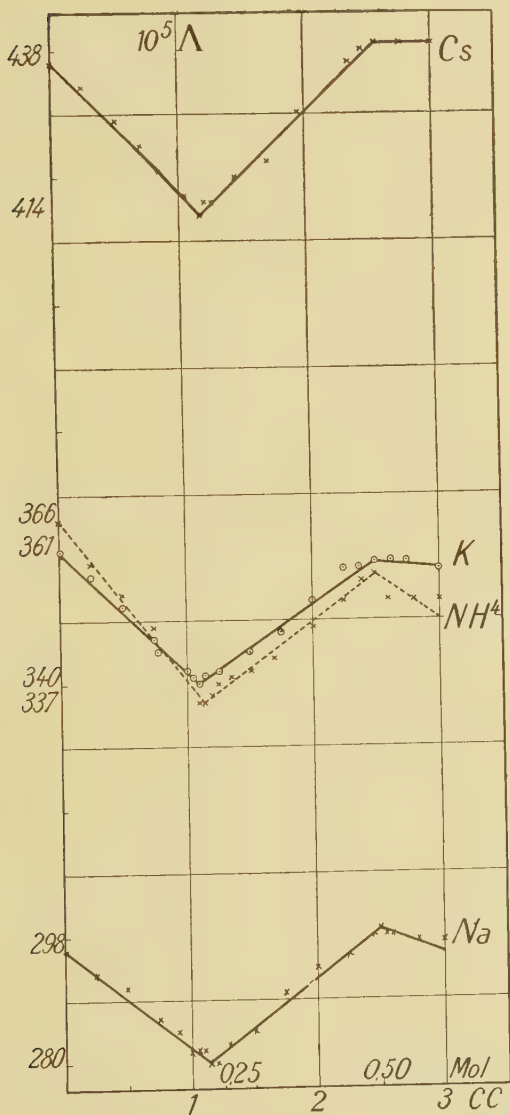


Fig. 5.

tout à fait semblables, comme on peut en juger par les figures 5 et 6.

Sur la première j'ai groupé les tracés obtenus avec les solutions aqueuses; sur la seconde les tracés obtenus avec les solutions dans l'alcool à 20 o/o. A côté de la courbe relative à l'iodure de potassium que je reproduis ici pour faciliter une comparaison d'ensemble figurent celles qui sont

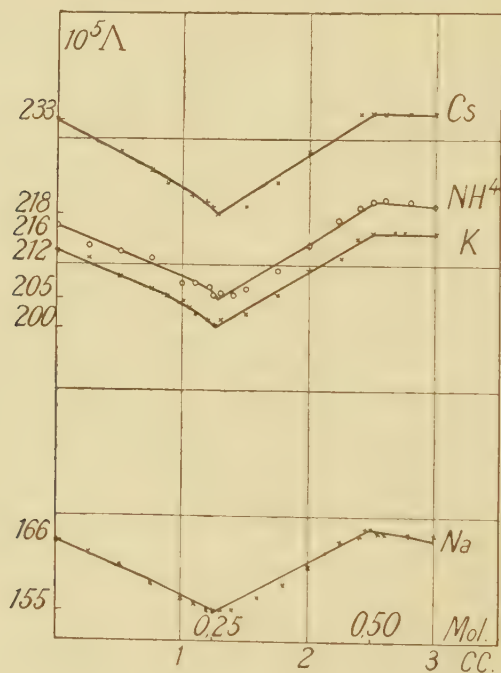


Fig. 6.

relatives à l'iodure d'ammonium et à l'iodure de sodium (à une même constante près). La température de titrage restant peu différente de 19° (NH_4 , 20.5° ; Na , 18.3°), on voit que les points α' et β' correspondent tous à l'addition de 0 mol. 25

et 0 mol. 50 de sublimé à une molécule d'iodure; les points α se placent tous entre 0 mol. 22 et 0 mol. 23, les points β se placent exactement comme les points β' .

L'interprétation proposée pour la formation et la destruction d'un mercuritétraiodure de potassium paraît donc tout aussi valable pour des mercuritétraiodures de sodium et d'ammonium.

..

Le nombre des combinaisons cristallisées de l'iodure de mercure et de l'iodure de cæsium qui avaient été décrites

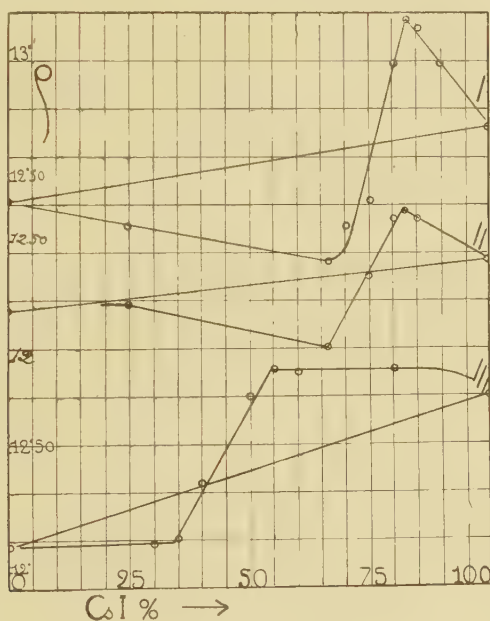


Fig. 7

étant particulièrement élevé (5 types différents) j'ai choisi les solutions de ces deux iodures pour comparer les résultats obtenus par la méthode conductimétrique et par la méthode polarimétrique (7).

Les courbes des figures 5 et 6, relatives au titrage conductimétrique de l'iodure de cæsium par Cl_2Hg ne se distinguent pas de celles qui correspondent aux autres iodures alcalins, et suggèrent l'existence d'un mercuritétraiodure de cæsium (température 24° dans l'alcool; 26° dans l'eau). C'est bien là également la conclusion à laquelle conduit l'étude polarimétrique du système $\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{ICs}$ par la méthode des variations continues. Les tracés (figure 7) ont été obtenus dans des conditions expérimentales très voisines de celles que j'ai utilisées pour la recherche des acides complexes ($\lambda = 0 \mu 5461$, $l \times H = 236.10^2$ gauss $\times$ centimètre).

La courbe I est relative au mélange de solutions aqueuses équimoléculaires M/5; la courbe II, à des solutions aqueuses équimoléculaires M/10. La composition des mélanges est exprimée par le pourcentage en iodure de cæsium (1).

Les deux courbes indiquent une composition maximum très voisine de : Cl_2Hg 17,5 0/0 + ICs 82,5 0/0 et doivent être interprétées comme les courbes obtenues dans la recherche des acides complexes. Ainsi l'équilibre :



resterait prédominant entre les concentrations M/100 et M/5.

∴

J'ai enfin étudié les solutions aqueuses de mercuriiodures de baryum, considérés comme type des mercuriiodures alcalino-terreux, en suivant par polarimétrie la réaction de l'iodure de baryum avec le sublimé. La figure 8 représente les écarts entre la rotation double observée et calculée pour les mélanges en proportions variables de solutions décimoléculaires des deux constituants.

(1) Ici encore, je n'ai pas reproduit les courbes des écarts calculés parce qu'elles donnent exactement les mêmes renseignements que les courbes expérimentales.

Les conditions expérimentales et les notations sont les mêmes que dans les expériences précédentes.

On voit que la composition maximum : Cl_2Hg 30 o/o + I_2Ba 70 o/o est très proche de celle qui correspondrait à la réaction de deux molécules de I_2Ba avec une molécule de Cl_2Hg . Il se forme donc ici encore un mercuritétraiodure, selon l'équilibre :

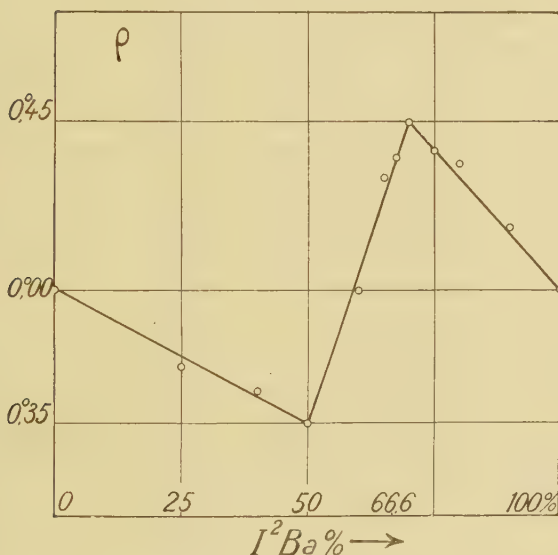
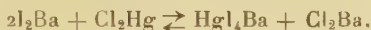


Fig. 8.

J'ai déterminé, d'autre part, la valeur de la conductibilité moléculaire de ces différents sels. En solution dans l'alcool à 20 o/o ($\chi \approx 1 \cdot 10^{-6}$) j'ai obtenu les résultats suivants :

	μ_{1000} à 22°	
$[\text{HgI}_4][\text{NH}_4]_2$. . .	162	
$[\text{HgI}_4]\text{Na}_2$. . .	141	$1/2 [\text{HgI}_4]\text{Ba}$. 68

qui s'accordent bien avec l'existence de sels alcalins pouvant se dissocier en 3 ions, et d'un sel alcalino-terreux pouvant se dissocier en 2 ions.

III. — MERCURIODURES DE ZINC ET DE CADMIUM

Des combinaisons cristallisées de l'iodure mercurique avec l'iodure de zinc et l'iodure de cadmium avaient été décrites par de Bonsdorff, Boullay, Berthemot et Clarke et Kebler (2). Mais Duboin a montré qu'il ne pouvait s'agir là de composés définis, l'iodure de mercure étant susceptible de cristalliser en toutes proportions avec les iodures de zinc et de cadmium avec lesquels il serait par conséquent isomorphe. Sandonnini (14), Pélabon et Mme Laude (11) parvinrent après lui à la même conclusion par l'analyse thermique du mélange d'iodures de mercure et de cadmium. Il est effectivement très facile de préparer dans ce cas une série de cristaux mixtes dont la couleur s'écarte progressivement de celle de I_2Hg pour aboutir au blanc.

Il n'y a point là de raisons cependant pour que les solutions de l'iodure de mercure et de l'un ou l'autre des deux iodures ne renferment pas des combinaisons complexes comme toutes celles que nous avons étudiées jusqu'à présent. La dissolution de I_2Hg dans les solutions d'iodure de zinc en particulier offre les mêmes caractères que sa dissolution dans celles des iodures alcalins ou alcalino-terreux ; la proportion est d'un peu moins d'une molécule de sel de mercure pour une molécule de sel de zinc et la couleur et les propriétés de la solution obtenue sont les mêmes que précédemment. Dans le cas de l'iodure de cadmium cependant, étant donné que la stabilité des cadmiiodures est peu différente de celle des mercuriiodures on peut avoir un doute sur la nature des complexes existant en solution ; de fait la proportion de I_2Hg qui réagit sur une molécule de I_2Cd dissoute ne dépasse guère une demi-molécule.

Mais l'électrophorèse des deux solutions m'a montré qu'elles avaient une constitution comparable entre elles et avec celle des solutions de mercuriodures alcalins et alcalino-terreux. J'ai opéré dans les conditions précisées par C. Duval (4) avec des solutions aqueuses d'iodure de zinc ou de cadmium décimoléculaires saturées à la température ambiante d'iodure de mercure (la solution d'iodure de zinc étant acidulée par l'acide sulfurique pour éviter les phénomènes d'hydrolyse). Le liquide des compartiments anodique et cathodique était une solution d'acide sulfurique à 20/100 dans le premier cas, de sulfate d'ammonium à 500/100 dans le second. Il était soumis à l'analyse après qu'une tension de 120 volts eût été appliquée pendant 1 h. 30 environ ($i = 0,15 a$). Le mercure, le cadmium ou le zinc étaient caractérisés à l'état de sulfure, l'iode à l'état métalloïdique, en solution dans le chloroforme après libération par l'acide azotique nitreux.

Dans les deux cas le compartiment anodique ne renfermait que de l'iode et du mercure à l'exclusion de toute trace de l'autre métal; de l'iodure mercurique y cristallisait au bout d'un certain temps. Le compartiment cathodique au contraire ne renfermait que du zinc ou du cadmium. On peut donc admettre l'existence en solution de mercuriodures de zinc et de cadmium dont la formule doit être, par analogie, celle de mercuritétraiodures $[HgI_4]Zn$ et $[HgI_4]Cd$.

Il est intéressant de remarquer que si ces dérivés ne peuvent être isolés à l'état cristallisé on a par contre obtenu, sous forme de cubes ou d'octaèdres jaune pâle, plusieurs composés ammoniés et éthylène diamminés du même type. Ce sont les mercuritétraiodures de cadmium-hexammine anhydre (Ley et Wiegner (10), Peters (12)) et hydraté ($6H_2O$) (Ephraïm et Mosimann) (5) et de cadmium-tétrammine hydraté ($4H_2O$) (Ephraïm); de zinc-hexammine (Vojatsakis) (17) et de zinc-tétrammine anhydres (Ephraïm); de cadmium et de zinc triéthylènediamine anhydres (Spacu et Suciu) (16).

CHAPITRE II

BIBLIOGRAPHIE

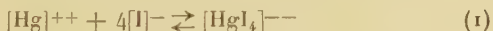
1. M. BERTHELOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **94** (1882), 604.
 2. F. W. CLARKE et E. A. KEBLER. — *Am. Chem. J.*, **5** (1883), 235 et *Chem. News*, **48** (1883), 297.
 3. A. CORNU et A. POTIER. — *C. R. Ac. Sc.*, **102** (1886), 385.
 4. C. DUVAL. — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 2175.
 5. F. EPHRAÏM et MOSIMANN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **54** (1921), 396.
 6. F. GALLAIS. — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 836.
 7. F. GALLAIS. — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 54.
 8. M. HERDER. — *Arch. d. Pharm.*, **244** (1906), 120.
 9. A. KEKULE. — *Ann. Chem. u. Pharm. Suppl.*, **2** (1862), 101.
 10. LEY et WIEGNER. — *Z. Elektrochemie*, **11** (1905), 590.
 11. H. PÉLABON et Mme LAUDE. *Bull. Soc. Chim.* [4], **45** (1929), 488.
 12. W. PETERS. — *Z. anorg. Chem.*, **77** (1912), 156.
 13. C. ROHRBACH. — *Ann. d. Phys. u. Chem.*, **20** (1883), 169.
 14. C. SANDONNINI. — *Atti Accad. Lincei*, **21** (I) (1912), 208.
 15. O. SCHÖNROCK. — *Z. physik. Chem.* [A], **41** (1893), 753.
 16. G. SPACU et G. SUCIU. — *Bul. Soc. Stiî. Cluj.*, **5** (1930), 191.
 17. M. E. VOJATSAKIS. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **49** (1931), 1029.
-

CHAPITRE III

STABILITÉ ET DOMAINE D'EXISTENCE DE L'ION MERCURITÉTRAIODHYDRIQUE ; CONSTITUTION DES SOLUTIONS CHAUDES OU CONCENTRÉES DE MERCURIODURES DE POTASSIUM

Les complexes prédominant aux concentrations usuelles et à la température ambiante dans les solutions de mercuriodures étant tous des sels de l'acide mercuritétraiodhydrique, il est intéressant de déterminer la stabilité de l'anion correspondant.

En d'autres termes, on peut envisager que la formation de tous les mercuriodures solubles est régie par un équilibre unique, indépendant de la nature du cation :



et mesurer la constante qui régit cet équilibre.

Je me suis adressé, pour cette détermination, à la méthode polarimétrique dont les résultats sont susceptibles d'une précision supérieure à celle que l'on peut attendre de la plupart des techniques utilisées couramment dans le même but.

J'ai pu employer ici un dispositif expérimental plus favorable que celui dont j'avais disposé jusqu'alors. Un électroaimant droit muni d'un système de refroidissement par circulation d'eau (Baudouin constructeur), admettant une intensité de courant comprise entre 12 et 16 ampères (sous 235 volts) permettait de réaliser une chute de potentiel magnétique le long du rayon lumineux, atteignant 406.10^2

à 460.10^2 gauss $\times$ centimètre. Dans ces conditions les écarts correspondant aux mélanges ayant la composition maximum en complexe, ont atteint jusqu'à deux degrés pour la raie verte du mercure, sans jamais descendre au-dessous d'un demi-degré.

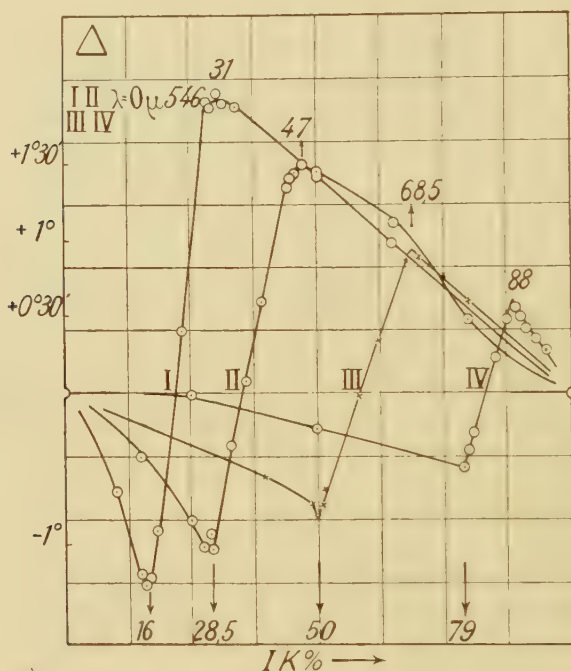


Fig. 9.

J'ai choisi pour cette étude les mélanges non équimoléculaires de solutions d'iodure de potassium et de nitrate mercurique ; celles-ci, étalonnées par électrolyse contenaient 1 o/o d'acide nitrique pour éviter les effets d'hydrolyse.

J'ai représenté sur la figure 9 les courbes des écarts pola-

rimétriques obtenues pour les concentrations relatives suivantes ⁽¹⁾ :

Courbe I. — Nitrate mercurique 0,100 M + iodure de potassium 1,01 M.

Courbe II. — Nitrate mercurique 0,100 M + iodure de potassium 0,505 M.

Courbe III. — Nitrate mercurique 0,100 M + iodure de potassium 0,202 M.

Courbe IV. — Nitrate mercurique 0,168 M + iodure de potassium 0,100 M.

Ces quatre courbes ont la même allure générale et présentent toutes un maximum et un minimum. Le minimum correspond toujours exactement au mélange de deux atomes d'iode avec un atome de mercure, comme c'était d'ailleurs le cas pour les courbes relatives à l'acide mercuritétraiodhydrique et à ses sels de cæsium et de baryum.

On peut donc admettre, comme l'avait déjà fait remarquer P. Job, que, la formation d'iodure mercurique étant complète, l'équilibre porte seulement sur la réaction entre celui-ci et les ions iode, selon le schéma :



C'est la constante correspondant à cet équilibre que la connaissance des compositions maximum permet alors de calculer.

En appelant : Γ la concentration de la solution du sel de mercure, $\Gamma' = p\Gamma$ celle de la solution d'iodure alcalin, $(1 - x)$ et x les volumes de celles-ci dans le mélange, Z la concentration du complexe et K_1 la constante d'équilibre, on a, en effet, à tout instant :

(1) Pour faciliter la comparaison des résultats, j'ai multiplié par un coefficient approprié les valeurs obtenues dans celles des expériences où l'intensité du courant utilisé était inférieure à 16 ampères.

$$\begin{aligned}
 C_{\text{I}_2\text{Hg}} \times C_{[\text{I}]}^2 &= K_1 Z \\
 \Gamma(1-x) &= C_{\text{I}_2\text{Hg}} + Z \\
 p\Gamma x &= C_{[\text{I}]} + 2C_{\text{I}_2\text{Hg}} + 4Z.
 \end{aligned}$$

Si de plus, on donne à x la valeur qui correspond au maximum d'une courbe, la valeur de la concentration Z est, elle aussi, maximum, ce qui permet d'écrire la quatrième équation nécessaire à la résolution de ce système à 4 inconnues, soit :

$$\frac{dZ}{dx} = 0.$$

Un calcul, aujourd'hui classique ⁽¹⁾ conduit alors, pour K_1 , à l'expression :

$$K_1 = \frac{(p+2)^2 \Gamma^2 [(p+4)x - 4]^3}{(p+1)^2 [2(p+3) - 3(p+2)x]} \quad (4)$$

Les résultats que j'ai obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Concentration en sel mercurique Γ	Concentration en iodure de potassium Γ'	p	Composition maximum : x	Température t°	K_1
0,100	1,01	10,1	0,310	18°	$3,1.10^{-5}$
0,100	0,505	5,05	0,470	18°	$3,4.10^{-5}$
0,100	0,202	2,02	0,685	21°	$1,7.10^{-5}$
0,168	0,100	0,595	0,880	21°	$1,8.10^{-5}$

Il faut en rapprocher l'expérience que traduit la courbe III de la figure 7 (p. 29), expérience réalisée avec des solutions de bichlorure de mercure et d'iodure de césium, et pour laquelle j'ai obtenu :

Cl_2Hg Γ	ICs Γ'	p	x	t°	K_1
0,050	0,200	4	0,540	21°	$2,6.10^{-5}$

(1) P. JOB (*Loc. cit.*).

On voit que les valeurs de K ne concordent pas parfaitement (on peut adopter cependant $K_1 = 2,5.10^{-5}$ vers 20°).

L'ordre de grandeur de K diffère d'autre part beaucoup de celui qui a été trouvé par P. Job : $K = 1,2.10^{-8}$ à 16° . Cet auteur ayant opéré en solutions cent fois plus diluées on peut rapprocher ce fait de l'observation banale que l'iodure mercurique se dissout dans les solutions concentrées d'iodure de

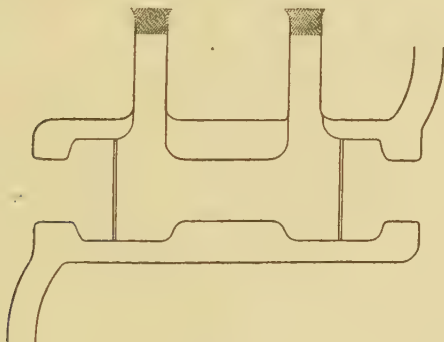


Fig. 10.

potassium dans un rapport bien supérieur à $1/2$. La variation de la valeur de la constante d'équilibre avec l'augmentation de la concentration pourrait alors traduire l'apparition, en quantité appréciable, du complexe plus riche en mercure que les solutions saturées laissent seul cristalliser. Cette hypothèse échappe au contrôle direct par des méthodes expérimentales dont l'emploi suppose la loi d'action de masse applicable.

Mais fort heureusement si l'on opère à chaud il n'est plus nécessaire d'utiliser des solutions très concentrées pour observer le même phénomène. J'ai donc répété au voisinage de 100° les expériences précédentes. Le tube polarimétrique était dans ce cas, celui que représente la figure 10. Les liquides étant mélangés en proportion convenable dans la cuve centrale, on fait passer dans l'enveloppe un courant de vapeur d'eau avec lequel ils se mettent rapidement en équilibre de

température. On agite alors fréquemment le tube sur son support et l'on commence les lectures polarimétriques qui sont répétées à intervalles réguliers jusqu'à ce que le résultat en soit constant. On note alors exactement la température du

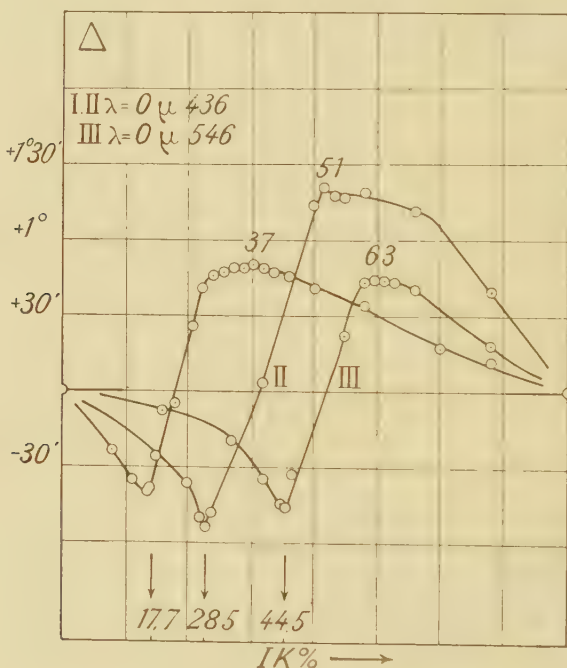


Fig. 11.

liquide en observation. En fait j'ai constaté que l'équilibre chimique est atteint très rapidement. Le seul inconvénient de ce dispositif est que la nécessité de faire déborder largement l'enveloppe de chaque côté des faces terminales diminue beaucoup le trajet magnéto-optique effectif ($H \times l = 220.10^2$ gauss $\times$ cm.).

La figure 11 groupe les courbes des écarts polarimétriques observés dans ces conditions ($\lambda = 0 \mu 546$ ou $\lambda = 0 \mu 436$);

leur forme générale est la même qu'à froid. Un minimum y traduit la formation complète de I_2Hg , un maximum la formation équilibrée du complexe. Mais si l'on porte les valeurs de cette composition dans la formule 4 on obtient ici des valeurs de IK qui varient dans le rapport de 1 à 27.

On obtient au contraire des résultats cohérents, comme le montre le tableau ci-dessous, si l'on utilise ces valeurs de x pour calculer la constante K_2 de l'équilibre :



Concentration en nitrate mercurique Γ	Concentration en iodure de potassium Γ'	p	Composition maximum : x	Température t°	K_2
0,050	0,498	9,96	0,370	98°,5-99°	$3,4 \cdot 10^{-2}$ (courbe 1)
0,100	»	4,98	0,510	»	$7,1 \cdot 10^{-2}$ (courbe 2)
0,200	»	2,49	0,630	»	$6,5 \cdot 10^{-2}$ (courbe 3)

L'expression K_2 qui se calcule de façon analogue à K_1 est la suivante :

$$K_2 = \frac{(p+2)\Gamma[(p+3)x-3]^2}{(p+1)[(p+4)-2(p+2)x]}$$

Ainsi l'ion complexe prédominant à 100° ne renferme plus que 3 atomes d'iode (il y a d'ailleurs de fortes raisons de penser qu'il renferme une molécule d'eau (cf. p. 50). Il est probable qu'à une température intermédiaire et sans doute aussi à froid en solutions un peu concentrées il coexiste en proportion appréciable avec l'ion $[HgI_4]^{--}$ qui prédomine en solutions diluées.

Il est en tout cas intéressant de retrouver en solution le complexe qui est seul connu à l'état solide.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES COMBINAISONS SOLIDES

CHAPITRE PREMIER

COMBINAISONS CRISTALLISÉES.

Les combinaisons que divers auteurs ont obtenues cristallisées à partir des solutions aqueuses de mercuriiodures, sont souvent nombreuses pour un même cation.

Ces combinaisons sont assez difficiles à préparer à l'état pur, du fait de leur extrême solubilité dans la solution où elles prennent naissance ⁽¹⁾, de leur décomposition assez fréquente par l'eau et de leur solubilité très élevée également dans les solvants oxygénés miscibles à l'eau, que l'on peut utiliser pour leur lavage à défaut de celle-ci. Sans doute, faut-il voir là la cause de l'imperfection de beaucoup d'analyses ⁽²⁾, qui justifient souvent insuffisamment les formules proposées. D'autre part, à l'exception des sels de cæsium (Penfield) (21), leur identification cristallographique n'a jamais été effectuée. Aussi semble-t-il que leur individua-

⁽¹⁾ La liqueur de Thoulet a la composition $I_2Hg, 2IK, 5,63 H_2O$; la solution saturée de mercuriiodure de sodium $I_2Hg, 1,66 INa, 5,66 H_2O$, etc. (Duboin).

⁽²⁾ Par exemple, les analyses effectuées par Wells (28) sur les sels de cæsium montrent des écarts qui atteignent 7 o/o sur les chiffres de mercure, 3 o/o sur les chiffres d'iode.

La détermination de l'eau de cristallisation, d'autre part, est souvent très approximative, lors même que ce constituant n'est pas simplement évalué par différence.

lité ne puisse être établie que par une recherche systématique comprenant la détermination des isothermes de solubilité et l'analyse des dépôts par la méthode de Schreinemakers.

Il est à penser que bon nombre d'entre eux ne se retrouveront pas par ces méthodes.

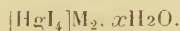
L'exemple des sels de potassium est particulièrement frappant. Mlle Pernot (*loc. cit.*) a fait ainsi justice de 4 sur 5 des combinaisons qui avaient été signalées avant elle.

D'autre part, alors même qu'une espèce cristalline a été décelée avec certitude, il ne faut lui attribuer une formule complexe qu'avec prudence ; on ne peut exclure, en effet, la possibilité d'avoir affaire à un sel double (sel simple + sel simple ; sel complexe + sel simple).

..

Sous toutes ces réserves, on peut faire quelques remarques sur l'ensemble des combinaisons signalées, dont j'ai rassemblé les formules dans les quatre tableaux suivants ⁽¹⁾ ⁽²⁾.

1° Les mercuriodures de sodium et de lithium isolés ne diffèrent que par leur teneur en eau de cristallisation ; ils sont tous du même type que les composés dissous, et il semble légitime de les considérer comme des sels de l'acide mercuritétraiodhydrique :



Une série du même type se retrouve pour les trois métaux

(1) Je n'ai retenu ici ni les sels décrits sans analyse (Boullay, Berthemot), ni ceux dont les auteurs eux-mêmes considèrent l'existence comme douteuse (certains sels de baryum, d'après Duboin par exemple).

(2) Pour être complet, il faut ajouter à ces tableaux les sels d'aluminium et de thorium préparés par Duboin :

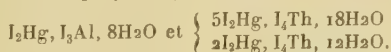


TABLEAU I

Cation : Hydrogène	Cation : Ammonium	Cation : Potassium
$3\text{I}_2\text{Hg}$, 2IH , $10\text{H}_2\text{O}$. François (<i>loc. cit.</i>)	$2\text{I}_2\text{Hg}$, INH_4 . . Hajnoci (11) Lôw (14)	
I_2Hg , IH . Gmelin (d'après François), Neumann (19)	I_2Hg , INH_4 , H_2O { Boullay Longi et Mazzolino (15) François	{ de Bornsdorff (1) ; Jöngsen (12) ; Dunningham (5)
		{ Pawloff (20) ; Walden et Gentnerszwer (27) ; Marsh et Struthers (16) ; Dunningham
		{ I_2Hg , IK , H_2O .
		{ I_2Hg , IK , $\frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ }
		{ Berthemot ; Clayton (3) ; François ; Naylor et Chappel (17)
	I_2Hg , 2INH_4 , H_2O Duboin (<i>loc. cit.</i>)	I_2Hg , 2IK . . . Thomson et Bloxam (26)
	$5\text{I}_2\text{Hg}$, 12INH_4 . Longi et Mazzolino	{ I_2Hg , 2IK , $2\text{H}_2\text{O}$. Pawloff

TABLEAU II

Cation : Rubidium	Cation : Cæsium	Cation : Lithium	Cation : Sodium
I_2Hg , IRb. Grossmann (10), Erdmann (8) I_2Hg , 2IRb. Grossmann	$2I_2Hg$, 1Cs Wells (28) $3I_2Hg$, 2ICs Wells I_2Hg , 1Cs, xH_2O . Wells, Natta et Passerini (18) I_2Hg , 2ICs Wells I_2Hg , 3ICs Wells	I_2Hg , 21Li, $6H_2O$. Duboin (<i>loc. cit.</i>) I_2Hg , 21Li, $8H_2O$. Duboin I_2Hg , 21Li, $9H_2O$. Dobrosserdof (6)	I_2Hg , 21Na, xH_2O . Rupp (25) I_2Hg , 21Na, $4H_2O$. Duboin

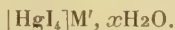
TABLEAU III

Cation : Baryum	Cation : Strontium	Cation : Calcium	Cation : Magnésium
$5I_2Hg$, I_2Ba , $8H_2O$. Duboin (<i>loc. cit.</i>) I_2Hg , I_2Ba , $5H_2O$. Duboin	$5I_2Hg$, I_2Sr , $8H_2O$. Duboin I_2Hg , I_2Sr , $8H_2O$. Duboin	$5I_2Hg$, I_2Ca , $8H_2O$. Duboin $4I_2Hg$, $3I_2Ca$, $24H_2O$. Duboin I_2Hg , I_2Ca , $8H_2O$. Duboin	$2I_2Hg$, I_2Mg , $7H_2O$. Duboin I_2Hg , I_2Mg , $9H_2O$. Duboin

TABLEAU IV

Cation : Manganèse	Cation : Fer	Cation : Cobalt	Cation : Nickel
$2\text{I}_2\text{Hg}$, I_2Mn , $6\text{H}_2\text{O}$, Dobrosserdoff (7)	$2\text{I}_2\text{Hg}$, I_2Fe , $6\text{H}_2\text{O}$, Duboin	$2\text{I}_2\text{Hg}$, I_2Co , $6\text{H}_2\text{O}$, Dobrosserdoff, Duboin	$2\text{I}_2\text{Hg}$, I_2Ni , $6\text{H}_2\text{O}$, Dobrosserdoff
$3\text{I}_2\text{Hg}$, $3\text{I}_2\text{Mn}$, $20\text{H}_2\text{O}$, Duboin		I_2Hg , I_2Co , $6\text{H}_2\text{O}$ (?), Dobrosserdoff	I_2Hg , I_2Ni , $6\text{H}_2\text{O}$, Dobrosserdoff
		$2\text{I}_2\text{Hg}$, $\text{I}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]$ (13)	$2\text{I}_2\text{Hg}$, $\text{I}_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]2\text{H}_2\text{O}$ et $2\text{I}_2\text{Hg}$, $\text{I}_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]8\text{H}_2\text{O}$, Ephraïm et Mosimann (<i>loc. cit.</i>)
		I_2Hg , $2\text{I}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_2]$, et I_2Hg , $2\text{I}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$, Ephraïm et Mosimann	I_2Hg , $\text{I}_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]4\text{H}_2\text{O}$ et I_2Hg , $\text{I}_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]8\text{H}_2\text{O}$, Ephraïm et Mosimann
		I_2Hg , $\text{I}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]$, Jörgensen	
		I_2Hg , $\text{I}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, Mosimann et I_2Hg , $\text{I}_2\text{Cl}[\text{CoEn}_3]$, Spacu et Suciu	I_2Hg , $\text{I}_2[\text{NiEn}_3]$, Spacu et Suciu (<i>loc. cit.</i>)

alcalino-terreux et pour le magnésium, et peut-être pour le nickel et le cobalt ; formule :



2° Une seconde série qui dériverait d'un acide du type 1-1 apparaît avec le magnésium et se poursuit au long de la famille du fer ; formule :



A côté de ces deux séries, existent par contre trois sels alcalino-terreux homologues de formule $5\text{I}_2\text{Hg}, 1\text{I}_2\text{M}', 8\text{H}_2\text{O}$, un troisième sel de calcium et un sel de manganèse, difficiles à classer.

3° Enfin, à l'intérieur du groupe du potassium, règne une assez grande confusion. Si le type $\text{I}_2\text{Hg}, \text{IM}, x\text{H}_2\text{O}$ dont Mlle Pernot a démontré l'existence exclusive pour le potassium lui-même (en italique dans le tableau) prédomine bien aussi pour l'ammonium (car c'est le seul que plusieurs auteurs aient préparé de façon certaine dans ce cas), il semble être accompagné d'un mercuritétraiodure anhydre pour le rubidium. Enfin pour le césium, il ne figure même pas au nombre des trois sels que Mlle Pernot (23) a retrouvés à 34° en équilibre avec la solution-mère (en italique dans le tableau).

Il a cependant été préparé indépendamment par Wells (28) et Natta et Passerini (18) et ces derniers en ont même déterminé la symétrie cristalline (monoclinique). Il serait en tous cas accompagné d'un mercuritétraiodure anhydre (1) et de deux autres espèces cristallines que l'on peut peut-être considérer comme des sels doubles :



(1) J'ai retrouvé ce composé en abandonnant à l'évaporation spontanée la solution de « composition maximum » de Cl_2Hg et ICs . Il forme des prismes jaune pâle, courts et à faces larges.

Microanalyse. — Subst. 33,015 mg.; SHg , 8,810. Subst. 35,345 ; SO_4Cs_2 , 12,395. Subst. 16,710 ; I Ag , 15,490. Trouvé o/o : Hg, 23,01 ; I, 50,11 ; Cs, 25,76. Calculé pour HgI_4Cs_2 : Hg, 20,60 ; I, 52,13 ; Cs, 27,27.

et :



Je n'ai pas tenté, pour les raisons que j'ai indiquées ci-dessus, de reprendre systématiquement la préparation de toutes ces combinaisons.

J'ai préféré étudier la constitution du mercuriiodure de potassium $\text{I}_2\text{Hg}, \text{IK}, \text{H}_2\text{O}$ dont l'individualité est certaine, et qui paraît dériver d'un acide du type 1-1 dont les sels seraient presque aussi nombreux que ceux de l'acide mercuritétraiodhydrique.

∴

Mercuriaquotriiodure de potassium.

Comme je l'ai indiqué à plusieurs reprises, l'étude méthodique du système $\text{I}_2\text{Hg} - \text{IK} - \text{H}_2\text{O}$ a conduit Mlle Pernot à la conclusion qu'« une seule combinaison cristallise en solution aqueuse entre 80° et 0°, l'hydrate connu $\text{I}_2\text{Hg}, \text{IK}, \text{H}_2\text{O}$ ». On ne peut donc admettre l'existence des autres espèces chimiques citées dans le tableau II.

Il faut ajouter que le même hydrate se forme aussi exclusivement dans l'alcool ou dans l'acétone, dès que ces solvants renferment au moins 5 o/o et 3 o/o d'eau, respectivement. J'ai mis cette particularité à profit pour la préparation de ces cristaux; quelques essais tentés avec des solutions aqueuses m'ont montré, en effet, qu'il est plus avantageux de partir de solutions où le rapport $\frac{\text{I}_2\text{Hg}}{\text{IK}}$ est déjà égal à 1. C'est ce que l'emploi de l'alcool à 95° permet de réaliser plus facilement.

Préparation. — 45 g. d'iodure mercurique et 16 g. 6 d'iodure de potassium pulvérisés sont dissous, à la chaleur

du bain-marie, dans 50 cm³ d'alcool à 95°. On filtre ; par refroidissement, puis par évaporation, la solution abandonne en quatre fois 42 g. de cristaux, ne différant d'une récolte à l'autre que par la grosseur. Ces cristaux sont lavés rapidement sur Büchner, avec de l'alcool à 95° glacé, essorés et séchés sur plaque poreuse. Il arrive quelquefois que leur teinte fonce au cours de la dessiccation, ce qui traduit une altération superficielle pouvant aller jusqu'à l'apparition de points rouges de I₂Hg ; un lavage avec du benzène bouillant suffit, dans ce cas, à leur restituer de façon permanente leur aspect normal.

Analyse. — Subst. 0 g. 3466 ; Hg, 0,1095 ; IAg, 0,3813. Trouvé o/o : Hg, 31,59 ; I, 59,46. Subst. 1,1133 ; SO₄K₂, 0,1510. Trouvé o/o : K, 6,09. Calculé pour I₂Hg, IK, H₂O : Hg, 31,42 ; I, 59,63 ; K, 6,14.

Propriétés. — Le plus souvent aiguilles fines et allongées dont la couleur rappelle un peu celle des sels d'uranium. Par évaporation lente, on obtient des prismes plus courts à faces bien développées.

L'examen microscopique montre qu'en dépit de leur apparence, ce ne sont pas des monocristaux, mais des accolements de fibres très minces, qui se prêtent mal à l'examen en lumière polarisée, et pas du tout à la détermination des angles de la forme primitive. On peut seulement dire qu'ils appartiennent à l'un des trois systèmes rhomboédrique, orthorhombique ou monoclinique.

Excessivement soluble dans l'alcool éthylique et dans ses homologues supérieurs, et dans l'acétone ; très soluble également dans les éthers-sels, dans l'oxyde d'éthyle et dans l'acide acétique (qui ne dissout pas ses composants pris isolément). Tous ces solvants le laissent recristalliser en aiguilles en tous points semblables à celles dont on est parti. Insoluble, ou très peu soluble dans les carbures et dans leurs dérivés halogénés (CHCl₃), la poudre fond, au

tube capillaire, à 114°-115° (1); chauffée à nouveau, après solidification, elle fond encore une ou deux fois sans modification apparente, à la même température. Après quoi, le point de fusion s'abaisse et, après solidification, le contenu du tube n'est plus homogène; des taches rouges d'iodure mercurique y apparaissent.

..

La nécessité d'attribuer à l'hydrate I_2Hg, IK, H_2O la formule d'un mercuriiodure complexe est imposée par les propriétés de ses solutions dans l'alcool ou dans l'acétone. La dissimulation du mercure et de l'iode s'y observe, en effet, encore plus aisément que dans les solutions de mercuritétraiodures (grâce à l'absence de toute trace des deux constituants simples).

Mais l'anion complexe est certainement différent dans ce cas. J'ai trouvé, en effet, que son spectre d'absorption ne se superpose pas exactement à celui de l'anion mercuritétraiodhydrique (9) quoiqu'il en soit assez voisin. Il paraît légèrement plus proche du visible, et correspond à une absorption un peu plus forte.

La comparaison des spectres Raman des deux ions est plus significative encore. Je les ai déterminés sur trois préparations :

1° Solution 0,10 M de mercuritétraiodure de potassium dans l'eau;

2° Solution 0,10 M de mercuritétraiodure de potassium dans l'alcool à 20°;

3° Solution 0,19 M de l'hydrate I_2Hg, IK, H_2O dans l'acétone.

En prolongeant l'excitation pendant 24 heures, pour les deux premiers échantillons, et pendant 186 heures pour le troi-

(1) 117° d'après Walden et Centnerszwer (27).

sième, et en utilisant comme raie excitatrice la raie 4 358, 3 Å d'un arc au mercure, j'ai obtenu les fréquences caractéristiques suivantes :

HgI_4K_2 (1)	{	dans l'eau	$\nu_R = 121$
		dans l'alcool à 20°. . .	$\nu_R = 123$
$\text{I}_2\text{Hg, IK, H}_2\text{O}$			$\nu_R = 134$

qui paraissent suffisamment éloignées l'une de l'autre pour pouvoir être attribuées à des groupements atomiques différents.

(On remarquera, au contraire, la presque identité des raies obtenues avec les solutions aqueuses ou hydro-alcooliques de mercuritétraiodures; cette similitude rend plus légitime encore l'extension aux solutions aqueuses des résultats obtenus dans l'étude de la constitution des solutions alcooliques faibles).

La conductibilité moléculaire de l'hydrate indique, enfin, qu'il se dissocie en deux ions. En solution, dans l'acétone, par exemple, j'ai trouvé :

$$\mu_{100} \text{ à } 22^\circ = 148^{(2)}$$

Un certain nombre de faits amènent d'autre part à penser que la molécule d'eau fait partie intégrante de la molécule complexe.

S'il s'agissait d'eau de cristallisation, en effet, on s'expliquerait mal qu'un sel anhydre $\text{I}_2\text{Hg, IK}$ ne puisse être préparé dans aucun solvant, et que dans l'alcool ou dans l'acétone, par exemple, lorsque la teneur en eau devient insignifiante, le solvant prenne la place de l'eau dans la formule du complexe.

Mais c'est surtout la manière dont cette molécule d'eau peut être éliminée qui est en faveur de cette hypothèse.

(1) Braune et Engelbrecht (2) indiquent une raie faible correspondant à la fréquence Raman $\nu_R = 126$.

(2) Ray et Adhikary (24) donnent, pour HgI_3K (?): μ_{556} à $25.6 = 131$.

Alors que les cristaux deviennent facilement anhydres à l'étuve à 100°-105° en 3 heures, il faut plusieurs mois pour arriver au même résultat en les maintenant dans le vide à froid au-dessus d'anhydride phosphorique dans un dessiccateur.

Analyse. — 1° Subst. 2,0262 g.; perte de poids en 3 h. 05 à l'étuve à 100°-105°, 0,1033. Trouvé o/o : H_2O , 2,88. Calculé pour I_2Hg , IK , H_2O : 2,82.

2° Subst. 3,5736; perte de poids dans le vide en présence de P_2O_5 : après 14 jours, 1,17 o/o; après 45 jours, 1,79 o/o; après quatre mois, 2,45 o/o (chiffre stable).

Il en est de même si on les maintient dans une enceinte vide d'air comportant un piège à air liquide. Loin d'être aussi rapide qu'à l'étuve (cf. p. 7), la déshydratation ne progresse guère plus vite qu'en présence de P_2O_5 : 8 g. 8733 de substance ainsi traités, n'avaient perdu, après un traitement effectif de 11 jours, que 1,038 o/o de leur poids ⁽¹⁾ (il faut tenir compte cependant de ce que la quantité de produit traitée est plus de deux fois plus grande).

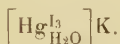
La déshydratation par un solvant volatil, enfin, si elle est très rapidement complète, s'effectue dans des conditions particulièrement significatives. Si l'on emploie par exemple, du toluène (Eb. = 110°) on observe que le départ des dernières traces d'eau s'accompagne de la liquéfaction du mercuriodure restant dans le ballon ⁽²⁾; si l'on arrête l'opération peu après, et que l'on sépare le toluène du sel par filtration, on constate qu'il abandonne par refroidissement, de nombreux cristaux d'iodure mercurique. Cette expérience peut être reproduite avec le benzène et le xylène; dans tous les cas, si l'on soumet le résidu de la déshydratation à un épuisement continu par le solvant, on peut en extraire la totalité du sel de mercure. Je me suis assuré qu'il ne s'agit pas là d'une altération du

⁽¹⁾ L'expérience a été interrompue à ce moment par un accident matériel.

⁽²⁾ Le produit déshydraté fond effectivement à 105°-106°.

mercuriiodure par la chaleur, car, en maintenant dans la vapeur de toluène un tube mince rempli de ce corps, et communiquant avec l'atmosphère par un capillaire, je n'ai observé aucune modification des cristaux. Ainsi le complexe, qui est presque insoluble dans les carbures portés à une température voisine de l'ébullition, y est complètement décomposé dès qu'il a perdu sa molécule d'eau.

Il est peu douteux, dans ces conditions, que cette molécule d'eau en soit un véritable constituant, et qu'il doive être formulé comme un mercuriaquotriiodure :



Je dois cependant signaler que le spectre de Debye-Scherrer du sel anhydre est semblable à celui du sel hydraté.

MERCURIAQUOTRIIODURE D'AMMONIUM

J'ai pensé qu'il devait être possible de préparer l'hydrate $\text{I}_2\text{Hg} \cdot \text{INH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme la combinaison correspondante du potassium. Effectivement, en dissolvant à la chaleur du bain-marie, 45 g. d'iodure mercurique et 14 g. 5 d'iodure d'ammonium dans l'alcool à 95°, j'ai obtenu facilement, en plusieurs fois, par refroidissement et par évaporation spontanée 17 g. 50 de sel complexe que j'ai lavés et séchés comme précédemment. Ce sel a exactement la même apparence que le sel de potassium, avec lequel il pourrait être facilement confondu et son examen microscopique conduit aux mêmes conclusions. P. F = 108°-109° au tube capillaire.

Analyse. — Subst. 0,3999 g. et 0,3968 g. ; Hg, 0,1302 et 0,1298. Subst. 0,02495 (volumétrique) ; cm^3 ClH N/70 : 2,86 et 2,86. Trouvé o/o : Hg, 32,55 et 32,71 ; NH_3 , 2,78. Calculé pour $[\text{HgI}_3][\text{NH}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Hg, 32,81 ; NH_3 , 2,78.

Ses solubilités sont celles du sel de potassium et sa déshydratation par les solvants volatils offre les mêmes particularités. Il est décomposé dans le vide. Sa conductibilité molé-

culaire achève de rapprocher les deux sels ; j'ai trouvé, en effet, dans l'acétone :

$$\mu_{100} \text{ à } 22^{\circ} = 145.$$

Ainsi le type mercuriaquotriiodure se trouve déjà représenté par deux complexes ; on peut peut-être lui rattacher le sel de cæsium, que Wells décrit comme de petits feuillets transparents devenant opaques lorsqu'on les déshydrate, et l'acide lui-même (tableau I) que j'ai obtenu sous forme d'aiguilles prismatiques allongées en tous points semblables aux sels de potassium et d'ammonium, mais que son extrême instabilité ne permet pas d'isoler et moins encore de conserver à l'état pur.

On remarquera que les sels de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel et de nickelammines du type 1-1 contiennent également tous les deux molécules d'eau qui doivent faire partie de leurs molécules s'ils ont la même constitution. Seul s'écarte de cette règle le sel de chlorocobaltipentammine préparé par Jörgensen (tableau IV) (1).

Il ne saurait être question de soutenir que la coordinence du mercure est invariablement égale à 4 ; déjà à l'intérieur du groupe des mercuriiodures existent des complexes, les mercuritriiodures d'ammoniums et de sulfoniums substitués auxquels les travaux de Cavell et Sugden (4) et de Ray et Adhikary (*loc. cit.*) assignent sans nul doute les formules :



où le mercure est tricoordonné. Mais ces composés ont été préparés et étudiés en solution acétonique, et il reste intéressant de constater que dans les anions décelés en milieu aqueux aussi bien que dans la plupart des sels qui peuvent cristalliser de ces solutions, le mercure conserve la coordinence 4 qu'il possède dans la plupart de ses combinaisons complexes et qui est théoriquement la plus stable et la plus probable pour un métal divalent.

(1) D'autres complexes halogénés du mercure ont le même type et particulièrement les bromures Br_2Hg , BrK , H_2O et Br_2Hg , BrK , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ qui cristallisent seuls dans l'eau et dans l'alcool (Mlle Pernot) (22).

CHAPITRE PREMIER

BIBLIOGRAPHIE

1. DE BONSDORFF. — *Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem.*, **17** (1829), 247.
2. H. BRAUNE et G. ENGELBRECHT. — *Z. physik. Chem.* [B], **11** (1931), 409.
3. E. G. CLAYTON. — *Chem News*, **70** (1894), 102.
4. J. H. CAVELL et S. SUGDEN. — *J. Chem. Soc.*, **133** (2) (1930), 2572.
5. A. C. DUNNINGHAM. — *J. Chem. Soc. London*, **105** (1914), 368, 724, 2623.
6. D. DOBROSSERDOFF. — *J. Chim. Phys. Russe*, **32** (1900), 774.
7. D. DOBROSSERDOFF. — *J. Chim. Phys. Russe*, **33** (1901), 303.
8. H. ERDMANN. — *Arch. d. Pharm*, **232** (1894), 3.
9. F. GALLAIS. — *J. Chim. Phys.*, **35** (1938).
10. H. GROSSMANN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **37** (1904), 1258.
11. S. HAJNOCI. — *Magyar Chemiai Folyoirat*, **17** (1911), 87.
12. S. M. JÖRGENSEN. — *J. prakt. Chem.* [2], **2** (1870), 347.
13. S. M. JÖRGENSEN. — *J. prakt. Chem.* [2], **18** (1878), 209.
14. M. LÖW. — *Z. Krist.*, **51** (1912), 138 ; de *Magyar Chemiai Folyoirat*, **17** (1911), 91.
15. A. LONGI et G. MAZZOLINO. — *Gazz. Chim. Ital.*, **26** (1) (1896), 274.
16. J. E. MARSH et R. DE F. STRUTHERS. — *Proc. Chem. Soc*, **24** (1908), 266.
17. W. A. H. NAYLOR et E. J. CHAPPEL. — *Pharm. J.* [4], **26** (1908), 315.
18. G. NATTA et L. PASSERINI. — *Gazz. Chim. Ital.*, **58** (1928), 472.
19. G. NEUMANN. — *Monatsh.*, **10** (1889), 236.
20. W. PAWLOFF. — *J. Chim. Phys. Russe*, **32** (1900), 732.
21. S. L. PENFIELD. — *Z. anorg. Chem.*, **2** (1892), 420.

22. M. PERNOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **195** (1932), 238 ; **196** (1933), 1314.
 23. M. PERNOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 576.
 24. P. C. RAY et N. ADHIKARY. — *J. Indian Chem. Soc.* **7** (1930), 297.
 25. E. RUPP. — *Arch. d. Pharm.*, **243** (1905), 468.
 26. J. M. THOMSON et W. POPPLEWELL-BLOXAM. — *J. Chem. Soc. London*, **41** (1882), 379.
 27. P. WALDEN et M. CENTNERSZWER. — *Z. physik. Chem.* [A], **55** (1906), 321.
 28. H. L. WELLS. — *Am. J. Sc.* [3], **44** (1892), 221.
-

CHAPITRE II

COMBINAISONS INSOLUBLES

Les iodures doubles insolubles à base d'iodure mercurique, et particulièrement ceux d'argent et de cuivre, ont suscité également un nombre considérable de travaux dont les conclusions sont souvent contradictoires.

En fait, la réserve avec laquelle il faut adopter des formules complexes pour les combinaisons cristallisées est encore plus nécessaire dans ce domaine, car, avant même de chercher si de tels corps sont des complexes, il n'est pas toujours superflu de s'assurer que ce sont bien des composés définis.

MERCURITÉTRAIODURE D'ARGENT

C'est en 1870 que Meusel (19), précipitant une solution de mercuriiodure de potassium par le nitrate d'argent, a obtenu pour la première fois un mercuriiodure d'argent. Il le décrit comme un précipité jaune, devenant rouge par chauffage sous l'eau, et redevenant jaune par refroidissement. Cette curieuse propriété qui a valu depuis à ce composé un emploi industriel (1) paraît d'ailleurs être à l'origine de la plupart des travaux suivants.

Bellati et Romanese (4) par des mesures dilatométriques et calorimétriques; Baur (3) par des mesures de forces électromotrices, se sont efforcés de mettre en évidence une transformation du mélange des deux iodures sous l'influence de

(1) Cf. par exemple : H. T. Pinnock (22).

la chaleur. Mais, tandis que les premiers notaient des particularités autour de la température de 50° , le second n'observait rien de semblable.

Après eux, Steger (27) se plaçant à un point de vue plus général, soumet le mélange des deux iodures à l'analyse thermique, à l'instigation de Bakhuis Roozeboom et conclut à l'existence d'une combinaison $\text{I}_2\text{Hg} \cdot 2\text{IAg}$ à côté de deux sortes de cristaux mixtes, assez remarquables puisque les deux iodures ne sont pas isomorphes. Ces conclusions ont été retrouvées depuis lors, par Bergman et Genke (5).

Suivant Rebenstorff (24) et Wegelius (30) le composé $\text{I}_2\text{Hg} \cdot 2\text{IAg}$, est d'ailleurs dimorphe, les cristaux, jaunes à la température ordinaire, rouges au-dessus de 50° pouvant coexister entre 33° et 45° sans qu'une température de transformation puisse être précisée.

Enfin, ce corps a été décrit récemment à nouveau (Golse) (10).

..

J'ai préparé le mercuritétraiodure d'argent HgI_4Ag_2 par la réaction même qui m'avait permis de suivre sa formation (8). L'emploi d'une solution pure de complexe potassique dans l'alcool à 20° , ne contenant aucun excès d'iodure alcalin, m'a permis d'obtenir un sel d'argent également très pur, ne renfermant pas d'excès d'iodure d'argent, comme c'était généralement le cas lorsque la précipitation était effectuée en solution aqueuse (1).

250 cm³ de la solution hydroalcoolique N° 10 de HgI_4K_2 sont traités par 500 cm³ d'une solution N° 10 de NO_3Ag dans le même solvant. Le mercuriiodure d'argent forme longtemps une solution colloïdale jaune-vert par réflexion, violette par transparence, qui floccule seulement au moment de l'addition

(1) Les produits étudiés par J. Ketelaar (15), par exemple, contenaient 3 o/o d'iodure d'argent en excès.

du dernier centième de réactif. Il est lavé deux fois avec de l'alcool à 20°, puis une fois avec de l'eau, essoré à la trompe et séché dans le vide au-dessus d'anhydride phosphorique. Le rendement dépasse 95 o/o.

Analyse. — Subst. 0,4584 g. ; ClAg, 0,1423. Subst. 0,4095 ; ClAg, 0,1272. Trouvé o/o : Ag, 23,34 et 23,37. Calculé pour HgI_4Ag_2 : Ag, 23,39.

Le mercuritétraiiodure d'argent se présente comme une poudre d'un très beau jaune d'or, dont la coloration varie d'ailleurs un peu avec le degré de pulvérisation et de dessiccation. Il est légèrement phototropique comme beaucoup de composés du mercure ⁽¹⁾, mais ce caractère paraît être en rapport avec sa teneur en humidité : très marqué sur le produit qui vient d'être flocculé de sa solution, il s'atténue progressivement au cours de la dessiccation dans le vide, jusqu'à faire presque complètement défaut sur le produit sec conservé en tube scellé.

La stabilité de ce complexe n'est pas très grande, car il cède facilement un peu d'iodure mercurique aux dissolvants de ce sel, le benzène par exemple, et surtout l'alcool ; la concentration de l'iodure mercurique dans le solvant reste cependant toujours très inférieure à celle qui correspondrait à sa solubilité propre, aussi bien à chaud qu'à froid (l'alcool à 95°, par exemple, enlève au sel sec environ 22 o/o du I_2Hg qu'il pourrait dissoudre ; en préparant le sel au sein même de ce solvant, cette proportion s'élève, mais ne dépasse pas 34 o/o). Il ne s'agit donc pas d'un simple mélange, et c'est bien ce que montrent les mesures de coefficient d'aimantation que j'ai effectuées sur ce sel et sur ses constituants.

Ces mesures ont été réalisées avec une balance de Curie et Chéneveau, en utilisant l'eau comme terme de comparaison, et en adoptant comme coefficient d'aimantation spécifique de ce liquide la valeur $-0,72 \cdot 10^{-6}$ curie.

(1) Cf. par exemple, Raghava Rao et Watson (23).

Elles ont d'abord porté sur l'iodure de mercure, celui-là même qui avait servi à préparer le complexe (obtenu à partir d'iodure de potassium et de sublimé purs) et sur un iodure d'argent précipité avec les mêmes réactifs que celui-ci.

J'ai trouvé ⁽¹⁾ :

	Coefficient d'aimantation	
	Spécifique: $10^6\chi$	Moléculaire: $10^6\chi_M$
I_2Hg	— 0,25	— 113
$I\text{Ag}$	— 0,29	— 68

ce qui permettrait de calculer par additivité pour le mercuri-iodure d'argent :

HgI_4Ag_2	— 0,27	— 250
-----------------------	--------	-------

Or, j'ai trouvé ⁽²⁾ :

HgI_4Ag_2	— 0,19	— 176
-----------------------	--------	-------

Le chiffre expérimental est donc inférieur de près de 30 o/o au chiffre calculé par additivité; quoique l'approximation de ces mesures ne dépasse guère 5 o/o, cet écart est très supérieur à celui que pourraient expliquer les erreurs d'expérience, et il indique bien l'existence d'une combinaison des deux iodures.

Dans un travail dont j'ai eu connaissance après avoir terminé cette recherche, Ketelaar (15) conclut également à l'individualité de HgI_4Ag_2 d'après les spectres de rayons X qu'il a obtenus pour ce composé (diagrammes de poudres). La symétrie cristalline en est tétragonale, pseudo-cubique et rappelle de très près celle de l'iodure d'argent (cubique) et du sulfure de zinc.

La maille est monomoléculaire avec les paramètres $a : 6,340$;

⁽¹⁾ SAINT-MEYER (20) donne : $I_2Hg.10^6\chi = -0,26$; $I\text{Ag} 10^6\chi = -0,29$.

⁽²⁾ J'ai effectué la même mesure sur une fraction du même échantillon qui avait été portée une heure à 60°, sans trouver la moindre différence avec le produit non chauffé.

$\frac{c}{a} = 1,000$ et chaque atome de mercure est entouré par un groupement tétraédrique d'ions iode. Ketelaar a d'autre part étudié l'évolution du sel sous l'influence de la chaleur; il admet qu'à la température de 50° , la variété β tétragonale se transforme en une variété α cubique stable à haute température (16). La maille reste monomoléculaire: $a = 6,383$ et sa structure est du type qualifié de « averaged » (ce qui peut se traduire ici par statistique), les 3 atomes métalliques (1Hg et 2Ag) occupant par des transgressions répétées 4 sommets du cube. L'apparition prématurée d'individus α dans la forme β se traduit dès 45° par des variations anormales de la conductibilité électrique et de la chaleur spécifique (17).

*
* *

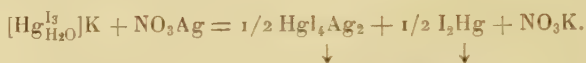
Il m'a paru intéressant de rechercher si, à côté du mercuritétraiodure d'argent, un sel du type mercuriaquotriiodure ne pouvait être obtenu.

J'ai fait réagir dans ce but 9 g. de mercuriaquotriiodure de potassium, et 2 g. 39 de nitrate d'argent dissous dans 150 cm^3 d'alcool à 95° . L'addition des premières gouttes de la solution d'argent au complexe provoque la formation d'un trouble ayant la coloration jaune d'or caractéristique du mercuritétraiodure d'argent; mais bientôt apparaissent des stries rouges, ayant l'aspect du biiodure de mercure. A la fin de la réaction, c'est un précipité d'une couleur intermédiaire qui se rassemble; il reste surmonté d'une solution colloïdale jaune. Celle-ci décantée et abandonnée à elle même, laisse déposer une petite quantité de mercuritétraiodure aisément reconnaissable, puis de nombreux cristaux d'iodure mercurique.

Quant au précipité, lavé rapidement avec 200 cm^3 d'alcool, puis avec de l'eau, il ne laisse que 6 g. 80 environ de

poudre sèche, c'est-à-dire que le rendement est seulement de 68 o/o.

L'ensemble de ces observations semble bien indiquer qu'il se forme, au lieu d'un dérivé du type aquotriiodure, un mélange d'iodure mercurique et de mercuritétraiodure d'argent, selon :



Je me suis d'ailleurs assuré que le produit de la réaction :
a) ne cède pas la plus petite trace d'eau à la vapeur du toluène ; *b)* a une composition qui se rapproche de celle du mercuritétraiodure : trouvé o/o : Ag, 21,88.

MERCURITÉTRAIODURE DE CUIVRE - I

C'est encore Meusel (*loc. cit.*) qui a signalé le premier un mercuriiodure de cuivre ; il le préparait en ajoutant du sulfate de cuivre chargé d'anhydride sulfureux à une solution de mercuriiodure de potassium, et le considérait comme un simple mélange. Sa publication fut suivie de près par celle de Willm et Caventou (31) qui préparaient le complexe par un procédé peu différent, mais le considéraient, eux, comme un composé défini, auquel ils attribuaient la formule $\text{I}_2\text{Hg}, 2\text{ICu}$.

D'après Lenoble (18) et Hess (12) au contraire, la formule de ce composé serait $\text{I}_2\text{Hg}, \text{ICu}$. Enfin Jörgensen (14) préparait un corps de composition incertaine en agitant du mercure avec une solution de polyiodure cuivrique.

Le mercuriiodure cuivreux offre, en tout cas, comme le sel d'argent, la particularité de changer de teinte de façon réversible, sous l'influence d'une élévation de température : rouge vif au-dessous de 50°, il est brun, presque noir, au-dessus de 70°. Cette propriété lui vaut d'être également employé comme indicateur de surchauffe (Pinnock, *loc. cit.*),

et elle a été étudiée par Bellati et Romanèse (*loc. cit.*) qui ont trouvé que la transformation s'accompagnait, ici encore, d'une dilatation irrégulière (entre 63° et 72°).

*
**

J'ai préparé le mercuritétraiodure cuivreux par un procédé voisin de celui de Meusel ; ici encore, l'emploi d'une solution pure de mercuriodure de potassium dans l'alcool à 20°, m'a permis d'obtenir un sel très pur, ne renfermant pas l'excès d'iodure cuivreux dont la présence est inévitable lorsque l'on opère en milieu aqueux ⁽¹⁾.

250 cm³ de solution M/10 de HgI₄K₂ sont saturés de gaz sulfureux, puis on leur ajoute, par petites portions, 12 g. 50 (1/40 de molécule) de SO₄Cu, 5H₂O dissous dans 250 cm³ d'alcool à 20°. Il se forme une solution colloïdale rouge par réflexion, bleu-vert par transparence, qui ne dépose que très lentement ; après 24 heures, le dépôt est recueilli, lavé en plusieurs fois avec 500 cm³ d'alcool, puis avec de l'eau distillée, essoré à la trompe et séché dans le vide au-dessus de P₂O₅. Le rendement est seulement de 83 o/o.

Analyse. — Subst. 0,5147 g. ; OCu, 0,0982 ; subst. 0,7017 ; OCu, 0,1334. Trouvé o/o : Cu, 15,21 et 15,17. Calculé pour HgI₄Cu₂ ; Cu, 15,22.

Le mercuritétraiodure de cuivre-I est une poudre microcristalline d'un très beau rouge vif. Sa stabilité n'est pas très grande, car il cède facilement aux solvants organiques de l'iodure mercurique, et du cuivre en plus petite quantité. Si l'on cherche, par exemple, à le préparer dans l'alcool, en employant un volume de solvant bien supérieur à celui qui serait nécessaire pour dissoudre la totalité du sel de mercure présent, on n'en extrait que 70 o/o, tandis que 50 o/o du cuivre passent également en solution.

⁽¹⁾ Le produit de Willm et Caventou par exemple contenait plus de 1 o/o de ICu en excès.

J'ai mesuré le coefficient d'aimantation de ce composé, comme je l'avais fait pour le sel d'argent, et je l'ai comparé à celui que l'on pourrait lui attribuer par un calcul d'additivité. L'iodure mercurique était le même que précédemment, et l'iodure cuivreux avait été fraîchement préparé à partir de sulfate de cuivre pur, exempt de fer.

J'ai trouvé :

Coefficient d'aimantation
Spécifique : $10^6\chi$ Moléculaire : $10^6\chi_M$

ICu ⁽¹⁾	— 0,20	— 38
------------------------------	--------	------

ce qui permet de calculer :

HgI ₄ Cu ₂	— 0,23	— 189
--	--------	-------

Or, j'ai trouvé :

HgI ₄ Cu ₂	— 0,26	— 216
--	--------	-------

c'est-à-dire que le chiffre expérimental dépasse nettement ce qu'il devrait être pour un simple mélange des deux iodures.

Ketelaar (*loc. cit.*) a d'ailleurs trouvé que le mercuritétraiodure de cuivre-I a une symétrie cristalline propre, et qu'il est isomorphe avec le mercuritétraiodure d'argent. Les paramètres de la maille sont $a=6,08$; $c=6,135$. Les modifications de cette substance sous l'influence de la chaleur, sont tout à fait analogues également à celles que subit le sel d'argent. La variété α stable à haute température est cubique avec $a=6,103$.

..

J'ai recherché enfin, comme pour le sel d'argent, s'il existe un dérivé du type 1-1, tel que Hess et Lenoble indiquent l'avoir obtenu : 0 mol. 02 de mercuriaquotriiodure dissous dans l'alcool à 95° sont traités après saturation par SO₂, par

⁽¹⁾ Saint Meyer (20) donne $10^6\chi = -0,18$; et S Sugden (28) $10^6\chi = -0,23$.

une quantité équivalente de nitrate de cuivre. On recueille un poids très faible : 2 g. d'une poudre rouge vif. Par évaporation, l'alcool fournit une nouvelle récolte de ce produit ayant un aspect très proche de celui de HgI_4Cu_2 , puis des cristaux de I_2Hg .

Comme dans le cas de l'argent, le produit est anhydre, et sa composition se rapproche de celle du mercuritétraiodure (Cu o/o : 16,70), en sorte que la réaction paraît bien être analogue, et conduire uniquement à du mercuritétraiodure de cuivre et à de l'iodure mercurique.

MERCURITÉTRAIODURES DE CUPRITÉTRAMMINE

Willm et Caventou (*loc. cit.*) avaient indiqué qu'en faisant bouillir HgI_4Cu_2 avec de l'ammoniaque, ils obtenaient une liqueur bleue qui abandonnait par refroidissement de longues aiguilles d'un composé ammoniacal d'iodures mercurique et cuivrique, puis des cristaux verts renfermant à côté de I_2Hg et de NH_3 de l'iodure cuivreux. En traitant de manière presque semblable le sel indéterminé qu'il avait préparé, Jörgensen (*loc. cit.*) obtenait aussi un sel bleu et un sel vert, mais il leur attribuait à tous deux la formule d'un sel de cuivre-II, l'un du type 1-2 : I_2Hg , I_2Cu , 4NH_3 (bleu), l'autre du type 1-1 : $2\text{I}_2\text{Hg}$, I_2Cu , 4NH_3 .

Il isolait les deux mêmes composés, en faisant réagir à chaud des solutions de sulfate de cuivre ammoniacal et de mercuriiodure de potassium et en faisant varier la vitesse de refroidissement et la teneur en IK.

Par ailleurs, Anderlini (1) en ajoutant du sulfite d'ammonium à la solution cuprique, aurait obtenu, à côté d'une série de corps de composition mal déterminée, le sel I_2Hg , ICu , 2NH_3 .

*
..

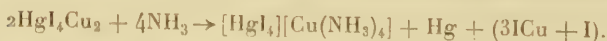
J'ai repris successivement les expériences de Willm et Caventou et de Jörgensen.

a) *Action de l'ammoniaque sur le mercuritétraiodure cuivreux*. — 3 g. de sel rouge sont traités à l'ébullition pendant quelques minutes par 20 cm³ de la solution commerciale d'ammoniaque ($d = 0,925$) et 10 cm³ d'eau ; ils s'y dissolvent partiellement. On filtre à chaud ; la solution laisse cristalliser presque aussitôt de belles aiguilles bleues qui sont séparées à froid, lavées avec quelques centimètres cubes d'ammoniaque au 1/2, essorées à la trompe, et séchées sur papier à l'air libre jusqu'à disparition de toute odeur d'ammoniaque. Cette dessiccation demande environ 10 minutes et s'accompagne d'un léger changement de la couleur des cristaux, qui passe au violet gris. La poudre est alors parfaitement sèche, et se conserve sans altération en vase clos. Le rendement est faible : 1 g. 25 environ.

Le résidu resté sur filtre est constitué par une grosse goutte de mercure enrobée de traces d'iodure mercurieux altéré ; après lavage et dessiccation, il pèse 0 g. 349, c'est-à-dire que l'on retrouve, ainsi réduit, sensiblement la moitié du mercure mis en jeu dans la préparation (0 g. 72). On peut s'attendre, en contre-partie, à ce qu'un composé de cuivre-II se soit formé. C'est bien ce que montre l'analyse des cristaux obtenus.

Analyse — Subst. 0,1222 g. ; OCu, 0,0115. Trouvé o/o : Cu, 7,53 ; subst. 0,01173 (volumétrique) ; cm³ ClH N/70 : 3,91 et 3,94. Trouvé NH₃ o/o (moyenne) : 8,12. Calculé pour [HgI₄], Cu(NH₃)₄] : Cu, 7,56 ; NH₃ : 8,11.

Dans ces conditions, on peut schématiser la formation du mercuritétraiodure de cupritétrammine de la façon suivante :



On ne retrouve dans les eaux-mères que du cuivre (dont le quart seulement se trouve engagé dans le complexe).

Je n'ai donc obtenu, par ce premier procédé, qu'un seul

mercuriiodure de cuivre, le mercuritétraiodure de cupritétrammine anhydre ⁽¹⁾.

b) *Action du mercuritétraiodure de potassium sur le sulfate de cupritétrammine.* — 2 g. 50 de SO_4Cu , $5\text{H}_2\text{O}$ (0 mol. 01) dissous dans l'alcool à 20° sont additionnés d'une quantité suffisante d'ammoniaque pour transformer l'ion cuprique en ion cupriamminé, puis de 100 cm^3 de HgI_4K_2 M/10 hydroalcoolique. Il se forme rapidement un nuage de paillettes microcristallines bleutées, qui est recueilli 1 heure après, lavé avec un petit volume de solvant ammoniacal, et essoré à la trompe.

Le produit est alors bleu indigo, avec des reflets gris ardoise; exposé à l'air sur papier-filtre, il change rapidement de couleur, jusqu'à devenir gris-vert foncé. Douze heures plus tard, cette teinte ne s'est pas modifiée et le produit conserve indéfiniment cet aspect en vase clos. On obtient ainsi 8 g. 50 de substance, c'est-à-dire plus que ne pèserait le mercuriiodure cupriamminé s'il se formait avec un rendement de 100 o/o. Comme il reste un peu de cuivre dans les eaux-mères, on peut penser que l'on a obtenu un sel retenant de l'eau ou de l'ammoniac de cristallisation.

Analyse. — Subst. 1,5469 g.; résidu fixe à l'étuve à 110° (en 5 jours) ICu , 0,2779, soit ICu 0/o, 17,98. Subst. 0,2381; OCu , 0,0172. Trouvé 0/o : Cu , 5,74. Subst. 0,0222 (volumétrique); cm^3 ClH N/70 , 2,90. Trouvé 0/o : NH_3 , 6,32; NH_3/Cu , 4,10. Calculé pour $[\text{HgI}_4][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$, $15\text{H}_2\text{O}$: ICu , 17,48; Cu , 5,73; NH_3 , 6,14.

Ce corps, abandonné à l'air libre, perd très lentement son eau et son ammoniac; sa teinte vire au vert olive, puis finalement on obtient une poudre rouge, mélange de $\text{HgI}_4\text{Cu}_2 + \text{I}_2\text{Hg}$.

Ainsi je n'ai obtenu ici qu'un hydrate du sel précédent.

(1) Le changement de couleur qui accompagne sa dessiccation permet cependant de penser qu'il a peut-être été obtenu initialement sous une forme hydratée ou plus riche en ammoniaque et, d'ailleurs, très instable.

Cette méthode, pas plus que la précédente, ne m'a permis de retrouver le corps $2\text{I}_2\text{Hg}$, I_2Cu , 4NH_3 , quoique les conditions dans lesquelles je me sois placé (aucun excès de IK) soient celles que Jörgensen préconise pour la préparation de ce composé.

Il n'est pas sans intérêt de rappeler ici que Spacu et Suciu (26) remplaçant l'ammoniac par l'éthylène diamine, n'ont également obtenu qu'un dérivé du type 1-2, le mercuritétraiodure de cupridiéthylène diamine $[\text{HgI}_4][\text{CuEn}_2]$ (dont les propriétés sont voisines de celles du dérivé aminé, mais qui est moins soluble et beaucoup plus stable).

MERCURITÉTRAIODURE DE THALLIUM-I

L'existence d'un composé de formule I_2Hg , ITl ayant été signalée (Barlot et Pernot) (2), j'ai recherché si l'action d'un sel de thallium-I sur un mercuriiodure soluble conduisait à un composé défini de ce type.

La figure 12 représente le titrage conductimétrique de 50 cm^3 de HgI_4K_2 $0,004\text{ M}$, en solution dans l'alcool à 20° par une liqueur de SO_4Tl_2 $0,02\text{ M}$ dans le même solvant. La courbe n'offre qu'un seul point anguleux traduisant la fin de l'insolubilisation du mercure pour l'addition de deux ions Tl^+ pour un atome de mercure. La réaction est donc tout à fait la même qu'avec l'ion Ag^+ .

J'ai préparé alors une certaine quantité du corps de fond en faisant réagir dans ces proportions le sel de potassium et le sel de thallium, en milieu hydroalcoolique. On obtient une solution colloïdale dont la floculation par quelques gouttes d'acide azotique fournit une poudre d'une couleur jaune orangé. Le rendement est presque théorique.

Analyse. — Subst. $0,4234\text{ g.}$; ITl , $0,2464$. Trouvé $0/0$: Tl , $35,86$. Calculé pour HgI_4Tl_2 : Tl , $36,59$

Ce produit est assez peu stable, car il cède facilement, à

froid, du biiodure de mercure, à l'éther. Il est phototropique.

Son analyse magnétique ne révèle aucune particularité :

	Coefficients d'aimantation	
	Spécifique : $10^6\chi$	Moléculaire : $10^6\chi_M$
ITl ⁽¹⁾	— 0,23	— 76
HgI ₄ Tl ₂ calculé. .	— 0,24	— 265
HgI ₄ Tl ₂ trouvé. .	— 0,24	— 262

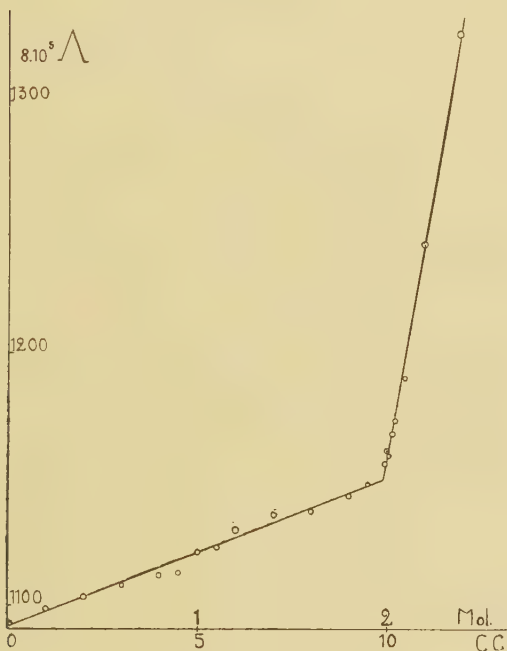


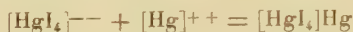
Fig. 12.

Mais son spectre de rayons X (Debye-Scherrer) se distingue suffisamment de ceux de ses composants (planche I) pour que l'on puisse lui attribuer avec certitude la qualité de composé défini.

(¹) $10^6\chi = -0,248$ d'après V. C. G. Trew (29).

MERCURIODURES DE MERCURE (?)

La réaction que donnent les mercuritétraiodures solubles avec l'ion Hg^{++} apparaissant comme très semblable à celle qu'ils donnent avec d'autres cations, on peut penser que l'iodure mercurique qui en résulte :



est lui-même un complexe, le mercuritétraiodure mercurique. En fait, l'iodure mercurique se comporte à beaucoup d'égards, comme un composé homopolaire ou semipolaire. Sa volatilité élevée, ses solubilités, sa faible conductibilité à l'état fondu, le rapprochent des composés homopolaires ; sa réfractivité (Fajans (7) (Bredig et Wust) (6)), le spectre d'absorption ultra-violette de sa vapeur (Scheibe) (25), le placent dans une position intermédiaire entre les iodures alcalins hétéropolaires et les iodures d'alcoyles homopolaires.

Bien plus, sa symétrie cristalline est la même que celle des mercuritétraiodures d'argent et de cuivre (quadratique) ; sa maille est formée de deux molécules et les ions $[\text{Hg}]^{++}$ y sont au centre d'un tétraèdre dont 4 atomes d'iode occupent les sommets (cf., par exemple, Havighurst (11)). La distance d'un atome d'iode à l'atome de mercure, qui était de 2,80 Å dans HgI_4Ag_2 et de 2,77 Å dans HgI_4Cu_2 , est, ici, analogue : 2,75 Å (Rappelons qu'elle est de 2,2-2,3 Å dans $[\text{HgI}_4]^{--}$ dissous).

Il est certain, cependant, qu'il n'existe pas d'ion $[\text{HgI}_4]^{--}$ dans les solutions d'iodure mercurique ; le spectre d'absorption des solutions alcooliques, par exemple, ne se confond pas avec celui des mercuritétraiodures (Crymble (*loc. cit.*)) et leur spectre Raman se compose d'une raie $\nu_R = 150$ également distincte (Braune (*loc. cit.*)). Il serait aventureux d'attribuer ces différences à ce que l'iodure mercurique a, en solution, la forme jaune orthorhombique (Gernez) (9).

*
* .

Il m'a paru intéressant, dans ces conditions, de rechercher si l'on peut obtenir un mercuritétraiodure mercureux :



J'ai donc fait réagir avec une solution de mercuritétraiodure de potassium dans l'alcool à 20°; une solution dans le même solvant de nitrate mercureux pur (fraichement réduit par du Hg métallique).

Dans une première expérience, exactement 2 g. 62 (0 mol. 01) de nitrate mercureux et 50 cm³ de mercuriiodure décimoléculaire, sont mélangés en liqueur légèrement chargée de SO₂; après lavage à l'eau sulfureuse, la poudre est séchée dans le vide et analysée.

Analyse. — Subst. : 0,3298 g.; Hg, 0,1738; IAg, 0,2880. Trouvé o/o : Hg, 52,40; I, 47,18. Rapport I/Hg = 1,41.

Le corps obtenu n'a donc pas la formule HgI₄Hg₂ pour laquelle le rapport I/Hg est de 1,33; l'augmentation de ce rapport traduit une oxydation.

Dans une seconde expérience, je tente de prévenir cette oxydation en utilisant un excès de nitrate mercureux, et en maintenant assez longtemps le précipité au contact de son eau-mère. Ces conditions sont celles qui sont indiquées par François pour la préparation de l'iodure de mercure-I (*loc. cit.*), et elles m'ont effectivement permis d'obtenir ce corps à un grand état de pureté (cf. plus bas). 100 cm³ HgI₄K₂ M/10 sont ajoutés à 7 g. de nitrate mercureux (théorie 5,24); le mélange est agité mécaniquement pendant 15 minutes, puis abandonné 12 heures à lui-même à l'abri de la lumière.

La poudre jaune capucine obtenue est analysée aussitôt après lavage à l'eau bouillie, et dessiccation dans le vide.

Analyse — Subst. 0,2531 g.; Hg, 0,1271; IAg, 0,2287. Trouvé o/o : Hg, 50,21; I, 48,87. Rapport I/Hg = 1,53.

Subst. : 0,2670; Hg, 0,1327; IAg, 0,2484. Trouvé o/o : Hg, 49,70; I, 50,28. Rapport I/Hg = 1,58.

Il est curieux de constater que le corps I_2Hg , $2IHg$, ou, à tout le moins, le mélange des deux iodures de mercure, subit ainsi une oxydation dans des conditions où le protoiodure isolé reste totalement inaltéré.

Quoi qu'il en soit, la poudre obtenue a une composition qui la rapproche beaucoup de la formule I_2Hg . $1IHg$, c'est-à-dire de « l'iodure intermédiaire » I_3Hg_2 de Boullay (*loc. cit.*), Inglis (13), etc. François (*loc. cit.*) ayant montré que ce corps n'est pas un composé défini, il est probable que cette poudre n'est pas non plus un individu chimique.

J'ai pu, en effet, comme cet auteur, en séparer facilement l'iodure mercurique par l'action d'une petite quantité d'éther.

Subst. 0,3519 g.; éther, 25 cm³; extrait éthéré : I_2Hg , 0,2159, soit 0/o : I_2Hg , 61,07; $1IHg$ (par différence), 38,93.

J'ai comparé, d'autre part, le coefficient d'aimantation de cette poudre à celui qu'on peut lui attribuer par un calcul additif. J'ai préparé dans ce but, dans des conditions expérimentales analogues, un iodure mercurieux dont la couleur jaune franc et l'analyse montraient la pureté.

Analyse. — Subst. 0,3742 g.; Hg, 0,2294; IAg, 0,2717. Trouvé 0/o : Hg, 61,30; I, 39,23. Calculé pour, $1IHg$: Hg, 61,26; I, 38,74.

Les résultats des mesures magnétiques sont les suivants :

	Coefficient d'aimantation	
	Spécifique : 10 ⁶ %	Moléculaire : 10 ⁶ % _M
$1IHg$ (1)	— 0,16	— 52,5
d'où, pour la poudre [0,61 I_2Hg + 0,39 $1IHg$], calculé :	— 0,21	— 180
et trouvé :	— 0,18	— 151

La formation de la poudre s'accompagne donc d'une baisse du diamagnétisme d'environ 16 0/o, ce qui n'autorise pas

(1) P. Pascal indique : 10⁶%_M = — 58 (21).

une conclusion ferme. Mais le doute qui pourrait exister sur la nature de cette substance est levé par l'examen de son spectre de rayons X (Debye-Scherrer) (planche I). On voit qu'il correspond à la superposition exacte des spectres de I_2Hg et IHg , sans qu'aucune raie nouvelle apparaisse. Il est très remarquable, cependant, que cette substance ait sensiblement la composition de l'eutectique dont Pélabon et Mme Laude (*loc. cit.*) ont montré l'existence.

Eutectique :

I_2Hg , 52 mol., 5 o/o ; IHg , 47 mol., 5 o/o.

Rapport $I_2Hg/IHg = 1,11$. P. F. = 227°.

Produit obtenu :

Rapport $I_2Hg/IHg = 1,13$. P. F. = 227°-228°.

CHAPITRE II

BIBLIOGRAPHIE

1. F. ANDERLINI. — *Gazz. Chim. Ital.*, **42** (I) (1912), 324.
2. J. BARLOT et J. PERNOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **173** (1921), 232.
3. A. E. BAUR. — *Z. Physik. Chem.* [A], **18** (1895), 180.
4. M. BELLATI et R. ROMANESE. — *Atti. instit. Ven.* [5], **6** (1880), 1050.
5. A. G. BERGMAN et T. A. GENKE. — *J. Chim. Phys. Russe*, **58** (1926), 83.
6. M. A. BREDIG, Th. HIRSCH et J. WÜST. — *Z. physik. Chem.*, [B], **24** (1934), 177.
7. K. FAJANS. — *Z. physik. Chem.* [B], **24** (1934), 103.
8. F. GALLAIS. — *C. R. Ac. Sc.*, **195** (1932), 1390.
9. D. GERNEZ. — *Ann. Chim. et Phys.* [7], **29** (1903), 417.
10. J. GOLSE. — *C. R. Ac. Sc.*, **190** (1930), 873.
11. R. J. HAVIGHURST. — *Am. J. Sci.* [6], **10** (1925), 556.
12. Ph. HESS. — *Mitth. techn. Militärcomités in Wien; Dingl.*, **218** (1875), 183; in *Gmelin-Kraut's Handb. anorg. Chem.* (7^e édition), **5**, 2, 1257.
13. INGLIS. — *Phil. Mag.* [3], **8** (1836), 12.
14. S. M. JÖRGENSEN. — *J. prakt. Chem.* [2], **2** (1870), 347.
15. J. KETELAAR. — *Z. Krist.*, **80** (1931), 190.
16. J. KETELAAR. — *Z. Krist.*, **87** (1934), 436.
17. J. KETELAAR. — *Z. physik. Chem.* [B], **26** (1934), 327; *ibidem*, **30** (1935), 53.
18. E. LENOBLE. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **9** (1893), 137.
19. ED. MEUSEL. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **3** (1870), 123.
20. SAINT-MEYER. — *Ann. Phys. u. Chem.*, **69** (1899), 236; et *Ann. Physik*, **1** (1900), 668.
21. P. PASCAL. — *C. R. Ac. Sc.*, **159** (1914), 429.
22. H. T. PINNOCK. — *J. Indian. Chem. Soc.*, **38** (1919), 78.
23. S. V. RAGHAVA RAO et H. E. WATSON. — *J. Phys. Chem.*, **32** (1928), 1354.
24. H. REBENSTORFF. — *Z. Phys. Chem. Unterr.*, **21** (1908), 291.
25. G. SCHEIBE. — *Z. Elektrochemie*, **34** (1928), 497.
26. G. SPACU et G. SUCIU. — *Z. Anal. Chem.*, **77** (1929), 334.
27. A. STEGER. — *Z. physik. Chem.* [A], **43** (1903), 595.
28. S. SUGDEN. — *J. Chem. Soc.*, **135** (1932), 161.
29. V. C. G. TREW. — *Trans. Faraday Soc.*, **32** (1936), 1658.
30. H. WEGELIUS. — *Z. physik. Chem.* [A], **77** (1911), 587.
31. WILLM et CAVENTOU. — *Bull. Soc. Chim.* [2], **13** (1870), 220.

TROISIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES MERCURIODURES

P. Pascal a indiqué en 1909 (6) que les mercuriodures pouvaient être paramagnétiques. La dépréciation du magnétisme du mercuritétraiodure d'argent que j'ai observée, conduirait également, si l'on convenait de la faire porter tout entière sur le mercure, à attribuer à cet élément dans ce composé, un paramagnétisme, d'ailleurs très faible.

Une telle propriété paraîtrait aujourd'hui tout à fait exceptionnelle ; elle rendrait plus surprenante encore l'exaltation du pouvoir rotatoire magnétique des mercuriodures solubles. Aussi m'a-t-il paru intéressant de préciser les constantes magnétiques de ces solutions (2).

Mes mesures ont été effectuées par la méthode de G. Dupouy et Ch. Haenny (1). Dans cette méthode, qui dérive de celle du cylindre de Gouy, on détermine la force qui s'exerce sur une baguette inaltérable plongée dans le liquide pur, ou dans la solution à étudier, lorsqu'une de ses bases est placée dans un champ uniforme, l'autre se trouvant dans un champ beaucoup plus faible. On en déduit la susceptibilité magnétique apparente de la baguette par rapport au liquide, et par suite, la susceptibilité du liquide, dès que l'on connaît celle de la baguette (1)

(1) La force qui s'exerce sur une baguette de susceptibilité κ_0 , de surface S , plongée dans un liquide de susceptibilité κ et dont les deux extrémités sont placées respectivement dans le champ H et le champ h , est $f = \frac{I}{2} [\kappa_0 - \kappa] [H^2 - h^2] S$. Si l'on n'a en vue que des mesures relatives, il n'est pas nécessaire de connaître exactement les valeurs de H , h et S . La baguette, plongée successivement dans le liquide inconnu (susceptibilité κ_1) et dans le liquide de référence (susceptibilité κ_2) est soumise à des forces f_1 et f_2 , telles que l'on ait :

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{\kappa_0 - \kappa_1}{\kappa_0 - \kappa_2}$$

relation d'où l'on déduit facilement la valeur de κ_1 .

J'ai utilisé une baguette cylindrique en flint léger, de 25 mm. de diamètre et de 180 mm. de longueur, dont j'ai mesuré la susceptibilité par rapport à l'eau et à l'air sec. En adoptant, pour la susceptibilité de l'eau à 20°, la valeur :

$$\chi = -0,7186 \cdot 10^{-6} \text{ (Piccard et Devaux),}$$

et pour celle de l'air à 20°, la valeur :

$$\chi = +0,029 \cdot 10^{-6} \text{ (Piccard);}$$

la susceptibilité de la baguette était, à la même température :

$$\chi = -1,023 \cdot 10^{-6}.$$

Placée dans le champ du grand électro-aimant de l'Académie des Sciences, à Bellevue (pièces polaires cylindriques de 60 mm. de diamètre ; entrefer 49 mm. 4 ; $i = 400$ ampères ; $H \approx 36\,000$ gauss), cette baguette subissait une poussée magnétique de 0 g. 800, aisément mesurée à 0 mg. 5 près ⁽¹⁾.

Grâce à ce dispositif expérimental, j'ai été à même d'étudier des solutions suffisamment diluées, pour qu'on puisse considérer les complexes qu'elles renfermaient, comme ionisés.

Pour calculer le coefficient d'aimantation χ des sels dissous, j'ai utilisé la formule additive classique :

$$\chi_s = p \cdot \chi + (D_s - p) \frac{\chi_s}{D_s}$$

p étant le poids de sel dissous dans 1 cm³ de la solution ; χ_s , D_s la susceptibilité et le poids spécifique de la solution ; χ_s , D_s la susceptibilité et le poids spécifique du solvant.

Les poids spécifiques ont été évalués avec précision, et à la température même des mesures magnétiques, à partir des valeurs de la poussée d'Archimède, subie par la baguette dans l'air, dans l'eau, et dans les différents liquides.

Mes mesures ont porté sur les mercuritétraiodures de potas-

(1) Il a été nécessaire de tenir compte de l'action du champ sur le système de suspension de la baguette, constitué d'un fil de platine et d'une boule de verre remplie de mercure, et qui se comportait, au total, comme paramagnétique.

sium et de sodium, et sur le mercuriaquatriiodure de potassium. Le complexe HgI_4K_2 a été étudié pur, en solution dans l'alcool à 20° , à deux concentrations différentes, et dans l'eau, en présence du léger excès d'iodure alcalin nécessaire au maintien de l'équilibre chimique, le complexe HgI_4Na_2 a été étudié pur dans l'alcool à 20° . Enfin, les cristaux I_2Hg , IK , H_2O ont été dissous dans l'acétone anhydre. La teneur en mercure de toutes ces solutions a été vérifiée par dosage électrolytique ; leur titre est exprimé en molarité.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	t°	τ	D	$10^6\chi$
(1) Solution aqueuse de HgI_4K_2 : . .	21,5	0,0852	1,051 ₇	— 0,731
(2) Solution dans l'alcool à 20° de HgI_4K_2	22,0	0,0982	1,037 ₇	— 0,718
(3) Solution dans l'alcool à 20° de HgI_4K_2	22,2	0,519	1,293 ₇	— 0,780
Solution dans l'alcool à 20° de HgI_4Na_2	21,6	0,0979	1,037 ₄	— 0,718
Solution dans l'acétone de I_2Hg , IK , H_2O	21,6	0,108	0,8494 ₅	— 0,474
Alcool à 20°	22,6	—	0,9734 ₂	— 0,701
Acétone	21,6	—	0,7905 ₁	— 0,455

J'ai rapproché dans le tableau suivant les coefficients d'aimantation moléculaire que ces résultats permettent d'attribuer aux sels dissous des valeurs de ces coefficients, calculées par additivité, à partir des valeurs relatives aux molécules I_2Hg ; IK ; H_2O .

J'ai mesuré, en vue de ce calcul, le coefficient d'aimantation moléculaire de l'iodure de potassium (en solution 0,635 moléculaire) que j'ai trouvé égal à $\chi_M = -67,1$ ⁽¹⁾. Suivant que l'on admet alors pour I_2Hg telle ou telle des

⁽¹⁾ Hocart (3) indique $\chi_M = -63,8$; Kido (5) $\chi_M = -67,2$; Ikenmeyer (4) $\chi_M = -67,8$.

valeurs proposées par différents auteurs, les résultats varient dans d'assez larges proportions. J'ai indiqué seulement les valeurs extrêmes que l'on obtient en prenant pour I_2Hg $\chi_M = -117$ (Pascal) (7) ou $\chi_M = -134$ (Kido) (*loc. cit.*).

	$10^5 \chi_M$	
	trouvé	calculé
$[HgI_4]K_2$: Solution 1	- 261	de - 251 à - 268
» 2	- 271	
» 3	- 274	
$[HgI_4]Na_2$	- 246	de - 238 à - 255
$[HgH_2O]^{I_3}K$	- 223	de - 197 à - 214

Etant donné la faible concentration des solutions, les valeurs expérimentales peuvent difficilement être connues avec une erreur relative inférieure à 3 o/o ; on voit que celles-ci diffèrent fort peu des valeurs calculées.

Le mercure conserve donc, dans les mercuriiodures, son diamagnétisme habituel. Ainsi disparaît le cas d'un métal diamagnétique, devenant paramagnétique dans ses combinaisons complexes (1). Un tel comportement s'expliquerait d'ailleurs mal à la lumière des théories modernes, qui relient le magnétisme d'un complexe à la valeur du nombre atomique effectif (Sidgwick) de l'atome métallique central (2).

(1) M. Pascal m'a d'ailleurs autorisé à dire que les conditions expérimentales défavorables dans lesquelles ses premières mesures étaient effectuées, ne permettaient pas d'en attendre une grande précision.

(2) Cf. en particulier, les travaux de Welo et Baudisch (9) (10) et Rosenbohm (8).

Pour que le complexe soit paramagnétique, il est nécessaire que ce nombre atomique effectif diffère de celui d'un gaz rare; encore cette condition n'est-elle pas toujours suffisante.

Or le nombre atomique effectif du mercure est égal à celui du Radon ($Rn = 86$) tant dans l'ion $[HgI_4]^{--}$ que dans l'ion $[Hg_{H_2O}^{I_3}]^{--}$.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. DUPOUY et CH. HAENNY. — *J. Physique* [7], **7** (1936), 23.
 2. F. GALLAIS. — *C. R. Ac. Sc.*, **205** (1937) 1052.
 3. R. HOCART. — *C. R. Ac. Sc.*, **188** (1929), 1151.
 4. K. IKENMEYER. — *Ann. Physik.* [5], **1** (1929), 199.
 5. K. KIDO. — *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, **21** (1932), 149, 288 et 869.
 6. P. PASCAL. — *Ann. Chim. et Phys.* [8], **16** (1909), 558.
 7. P. PASCAL. — *C. R. Ac. Sc.*, **159** (1914), 429.
 8. E. ROSENBOHM. — *Z. physik. Chem.* [A], **93** (1919), 693.
 9. L. A. WELO. — *Nature* (Lond.), **116** (1925), 359; *Phil. Mag.*, **6** (1928), 481; *Phys. Rev.*, **32** (1928), 320.
 10. L. A. WELO et O. BAUDISCH. — *Nature* (Lond.), **116** (1925), 606; *Phil. Mag.*, **50** (1925), 399.
-

CONCLUSIONS

La conclusion essentielle de ce travail est que les mercuriiodures appartiennent presque tous à deux types fondamentaux : les mercuritétraiodures et les mercuriaquotriodures dans lesquels le mercure est également tétracoordonné.

Les ions complexes correspondants ont pu être mis tous les deux en évidence en solution aqueuse ; et leur union avec les différents cations simples ou complexes fournit deux séries de sels cristallisés qui se poursuivent, ensemble ou isolément, des métaux alcalins aux métaux de la série du fer. Les sels insolubles par contre (Ag^+ , Cu^+ , Tl^+) sont tous des mercuritétraiodures. On peut préparer des solutions d'acide mercuritétraiodhydrique mais les cristaux qu'elles laissent déposer sont trop instables pour que l'on puisse les analyser.

L'existence des quelques sels cristallisés qui échappent à cette classification ne peut être considérée comme certaine, aussi longtemps qu'une étude méthodique n'en a pas démontré l'individualité. Encore dans ce cas peuvent-ils n'être que des sels doubles que forment les complexes précédents entre eux ou avec leurs constituants simples (exemple des sels de calcium). Parmi les nombreuses propriétés intéressantes que présentent les mercuriiodures solubles il faut noter particulièrement leur pouvoir rotatoire magnétique dont la grandeur est tout à fait exceptionnelle.

Leur susceptibilité magnétique par contre est normalement additive, et le mercure n'a pas dans ces complexes le paramagnétisme qu'il avait paru présenter.

Les principaux faits qui ont été exposés sont les suivants :

1° Que l'on suive la réaction du chlorure ou du nitrate de mercure-II avec les iodures alcalins ou alcalino-terreux ou avec l'acide iodhydrique, par des mesures de conductibilité ou par des mesures de pouvoir rotatoire magnétique (méthode des variations continues, on constate qu'à froid et en solution étendue, il se forme toujours un mercuritétraiodure, l'acide $[HgI]_4H_2$ ou l'un de ses sels.

2° La formation de ces complexes est limitée dans l'eau par un équilibre ; elle est complète au sein de l'alcool à 20°. Cette particularité a permis de confirmer leur constitution par la détermination de leur conductibilité moléculaire, et d'étudier certaines de leurs propriétés, à l'état pur (spectre d'absorption ultra-violette, spectre Raman, susceptibilité magnétique, etc.).

3° Si l'on opère au voisinage de 100° c'est un composé différent qui se forme, sel d'un acide où 3 atomes d'iode seulement sont dissimulés avec le mercure. Il est probable qu'il en est de même en solution concentrée. Si l'on fait abstraction de l'équilibre qui doit exister en toute circonstance entre les 2 anions complexes et si l'on admet qu'ils sont seuls en solution, l'un à froid, l'autre à chaud, on trouve qu'ils sont inégalement stables. Les constantes d'équilibre correspondantes sont en effet :

$$\frac{C_{I_2Hg} \times C_{[I]}^2}{C_{[HgI_3]}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ à } 20^\circ ; \text{ et } \frac{C_{I_2Hg} \times C_{[I]}}{C_{[HgI_2]}} = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ à } 99^\circ$$

approximativement.

4° Les sels cristallisés appartiennent en nombre à peu près égal à ces deux types que l'on peut représenter dans ce cas par l'union d'une molécule d'iodure mercurique avec une ou deux molécules de l'iodure d'un métal monovalent. Les sels du type 1-1 cristallisent pratiquement tous avec au moins une molécule d'eau pour une molécule d'iodure de mercure. Cette circonstance jointe aux observations qui ont été faites sur les sels de potassium et d'ammonium de cette

série donnent à penser que cette eau est de l'eau de constitution. Comme les propriétés des solutions des deux mêmes sels (spectre Raman, spectre d'absorption ultra-violette, conductibilité) montrent que ce sont des électrolytes binaires renfermant un anion distinct de $[\text{HgI}_4]^-$ — on doit admettre enfin que les complexes de cette série sont du type mercuriaquotriiodure sans que d'ailleurs l'existence de l'acide correspondant $[\text{Hg}_3^{\text{I}_3}\text{H}_2\text{O}]\text{H}$ puisse être affirmée.

5° Ce type ne se conserve pas pour les complexes insolubles qui sont tous des mercuritétraiodures et je n'ai pu retrouver dans ce cas aucun des sels d'un type différent dont l'existence avait été signalée. Soit par analyse magnétique, soit par spectrographie X (spectre de Debye-Scherrer), j'ai montré qu'il s'agit bien là de composés définis quoique leur stabilité soit assez faible. S'il n'est pas exclu que l'iodure mercurique rouge quadratique soit lui-même un mercuritétraiodure de mercure-II je n'ai pu obtenir aucun composé défini ayant la formule d'un mercuriiodure de mercure-I.

6° La mesure de la susceptibilité magnétique des sels alcalins des deux types, dissous à une concentration assez faible pour qu'on puisse les considérer comme ionisés, m'a montré qu'ils sont normalement diamagnétiques comme les théories modernes le demandaient pour des complexes construits autour d'un métal ayant, dans les deux cas, le nombre atomique effectif d'un gaz rare.

DEUXIÈME THÈSE

Recherches sur le pouvoir rotatoire magnétique
des complexes imparfaits.

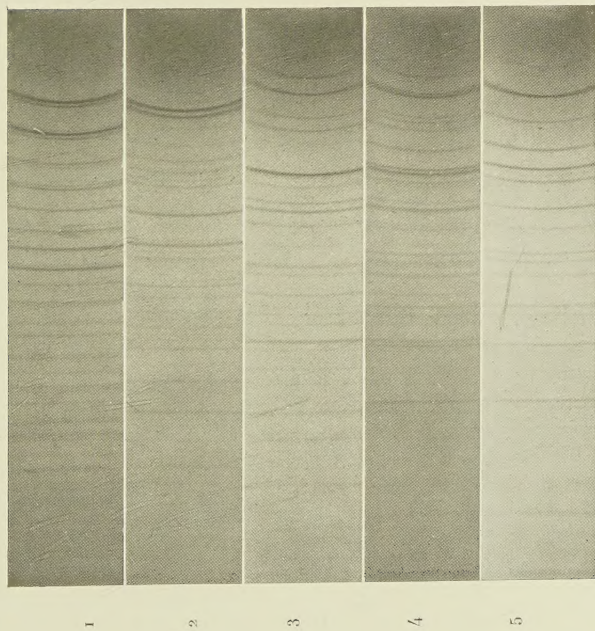
VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 6 Mai 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.



1. ITl ; 2. HgI_4Tl_2 ; 3. I_3Hg ; 4. Eutectique; 5. IHg .

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

